FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

144. BAND
ERSTES HEFT
MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 144 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Jentzsch, D., und **I. Frotscher,** Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. I. Mitteilung. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen. Mit 6 Textabbildungen 1

Jentzsch, D., I. Frotscher, G. Schwerdtfeger und **G. Sarfert,** Quantitative Analyse auf Indium. Mit 1 Textabbildung 8

Jentzsch, D., und **I. Frotscher,** Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. II. Mitteilung. Adsorptionsverhalten von Elementen an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung 17

Specker, H., und **M. Kuchtner,** Trennung des Eisens von Cer durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln 25

Oelschläger, W., Die Funktion der Silber-Ionen bei der Oxydation von Chrom(III) zu Chrom(VI) bzw. Mangan(II) zu Mangan(VII) in saurer Lösung mittels Ammoniumpersulfat 27

Mahr, C., und **H. Otterbein,** Ein Beitrag zur Bleibestimmung 28

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

144. BAND

MIT 78 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 144. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Aaremäe, A., und **G. Assarsson,** Über die Trennung von Molybdän und Wolfram durch Sublimation in Chlorwasserstoffatmosphäre 412

Bode, H., Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. 3. Mitteilung. Die photometrische Bestimmung des Tellurs und seine Abtrennung von großen Mengen Selen 90

Bode, H., Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. 4. Mitteilung. Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung. Mit 26 Textabbildungen 165

Bonauguri, E., und **G. Seniga,** Über den Mechanismus der Karl-Fischer-Titration und eine neue Modifikation dieser Methode. Mit 1 Textabbildung 161

Castiglioni, A., und **M. Vietti,** Über die papierchromatographische Analyse der Mischungen von Coffein, Aspirin und Phenacetin. 112

Dresia, H., Untersuchungen zur Kaliumbestimmung in Lösungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr. Mit 8 Textabbildungen 81

Flaschka, H., und **H. Abdine,** Über die alkalimetrische Schnellbestimmung von Kalium nach Fällung mit Natriumtetraphenyloborat. 415

Flaschka, H., und **W. Franschitz,** Über die Anwendung des Indicatorsystems nach Brown und Hayes bei komplexometrischen Titrationen 421

Gagliardi, E., und **M. Theis,** Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe. 1. Mitteilung 113

Gagliardi, E., und **M. Theis,** Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe. 2. Mitteilung 264

v. Gizycki, F., und **L. Reppel,** Farbreaktionen der Substitutionsprodukte des Harnstoffs 109

Gottschalk, G., Eine automatische Trennsäule für die analytische Praxis. Mit 3 Textabbildungen 342

Grewe, R., Ein neuer Verbrennungsofen für die Elementaranalyse. Mit 2 Textabbildungen 321

Hartmann, H., und **G. Ströhl,** Sauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei. Mit 4 Textabbildungen 332

Jentzsch, D., und **I. Frotscher,** Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. 1. Mitteilung. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen. Mit 6 Textabbildungen 1

Jentzsch, D., und **I. Frotscher,** Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. 2. Mitteilung. Adsorptionsverhalten von Elementen an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung 17

Jentzsch, D., I. Frotscher, G. Schwerdtfeger und **G. Sarfert,** Quantitative Analyse auf Indium. Mit 1 Textabbildung 8

Mahr, C., und **H. Otterbein,** Ein Beitrag zur Bleibestimmung. 28

Musil, A., und **R. Pietsch,** Die Fällung von Wismut mit Arsanilsäure . . . 347

Musil, A., und **M. Theis,** Die komplexometrische Bestimmung des Eisens mit Chromazurol S als Indicator 351

Seite

Musil, A., und **M. Theis,** Die direkte komplexometrische Bestimmung des Zirkoniums 427

Nielsch, W., Zur photometrischen Tellurbestimmung mit Thioharnstoff . . 191

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Versuche zur filterphotometrischen Eisenbestimmung mit Nitrilotriessigsäure. Mit 3 Textabbildungen 401

Oelschläger, W., Die Funktion der Silber-Ionen bei der Oxydation von Chrom(III) zu Chrom(VI) bzw. Mangan(II) zu Mangan(VII) in saurer Lösung mittels Ammoniumpersulfat 27

Pietsch, R., Ein Beitrag zur Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen 353

Samuelson, O., E. Sjöström und **S. Forsblom,** Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. XXVIII. Bestimmung der Alkalimetalle neben Magnesium, Calcium und anderen Metallen. Mit 1 Textabbildung 323

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redoxtitrationen. VI. Katalyse bei Redoxtitrationen. Mit 1 Textabbildung 100

Specker, H., und **K. Köhle,** Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Tetrahydrofuran in wäßrigen Lösungen. Mit 3 Textabbildungen 272

Specker, H., und **M. Kuchtner,** Trennung des Eisens von Cer durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln 25

Ströle, U., Verwendung von Carboxylpapier in der Papierchromatographie. Mit 2 Textabbildungen 256

Suseela, B., Die Bestimmung von Vanadium mit Hilfe von seleniger Säure 329

Thaler, H., und **F. H. Mühlberger,** Die Bestimmung des Aluminiums in Lebensmitteln und biologischem Material 241

Theis, M., Die direkte maßanalytische Bestimmung des Aluminiums mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) 106

Theis, M., Ein neuer empfindlicher Nachweis des Berylliums 192

Theis, M., Die komplexometrische Bestimmung des Kupfers in saurer und ammoniakalischer Lösung unter Verwendung von Chromazurol S als Indicator 275

Wiele, H., Eine Modifikation der Phosphorsäurebestimmung nach der Lorenz-Methode 407

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis und photometrische Bestimmung von Nitrit mit Thioglykolsäure. Mit 3 Textabbildungen 187

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. v. Philipsborn; A. Meurice und Ch. Meurice; F. Kästner; H. P. Klug und L. E. Alexander; H. Remy; A. Lottermoser; K. S. Pitzer) 31
Wasserbestimmungsmethoden mit Karl-Fischer-Lösung (E. Eberius) . . 32
Titrationen in Stickstoff- oder anderer kontrollierter Atmosphäre (R. H. Prince) 33
Analytische Auswertung von Austauschreaktionen zwischen löslichen und wenig löslichen Elektrolyten (O. R. Gottlieb) 33
Endpunktbestimmung der Jod-Thiosulfattitration (G. Knowles und G. F. Lowden; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; K. Cruse) . . 34
Anwendungen von Kaliummetaperjodat in der Maßanalyse (B. Singh und A. Singh) 34
Nitrometer von Lunge (B. V. Joffe und Z. I. Sergeeva; W. C. Cope und J. Barab) 35

Seite
Literatur (Gmelin; W. N. Tuller) 116
Mikroanalyse (T. S. West) 116
Anwendung elektrochemischer Methoden in der analytischen Chemie (E. Barendrecht) 117
Empfindlichkeitsdiagramme analytischer Reaktionen (J. Gillis und B. V. J. Cuvelier; J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys; J. Gillis; F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und R. Escobar-Godoy) 117
Trennung nach dem Gegenstromverteilungsverfahren (M. A. Cookson und D. H. Laney) 118
Extraktion flüssiger Proben mit flüssigem Extraktionsmittel (K. W. Mieszkis; M. Clasper und J. Haslam). Mit 1 Textabbildung 118
Papierchromatographie (J. B. Jepson und I. Smith; J. B. Jepson und I. Smith; F. Irreverre und W. Martin; M. Milone, G. Cetini und F. Ricca; J. A. Brown und M. M. Marsh; J. A. Brown und M. M. Marsh; G. de Vries; T. Sakaguchi und H. Yasuda; G. Venturello und A. M. Ghe; G. Venturello und A. M. Ghe; D. E. Laskowski und H. C. McCrone; W. M. Clark und H. A. Lubs; L. J. B. Husband; Ch. Wunderly; J. B. Schute; R. Munier, M. Macheboeuf und N. Cherrier). Mit 1 Textabbildung . . . 118
Elektrophorese (E. Pfeil und W. Kanngiesser; F. A. Pezold und A. Kofes). Mit 1 Textabbildung 122
Titrationen in nicht wäßrigen Lösungen (B. R. Warner und W. W. Haskell; G. Maass und G. Jander; F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter und K. Schäfer). Mit 1 Textabbildung 123
Heterometrische Titration (A. Ringbom; H. Frey; R. Wickbold; M. Bobtelsky und I. Bar-Gadda; M. Bobtelsky und B. Graus; M. Bobtelsky und Y. Welwart; M. Bobtelsky und Y. Welwart; M. Bobtelsky und I. Bar-Gadda; M. Bobtelsky und I. Bar-Gadda; M. Bobtelsky und Y. Welwart; M. Bobtelsky und Y. Welwart; M. Bobtelsky und Y. Welwart; M. Bobtelsky und Y. Welwart; M. Bobtelsky und L. Bihler). 123
Indicatoren (I. L. Teodorovič; R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen) 126
Polarographie (J. W. Sargent, A. F. Clifford und W. R. Lemmon; J. H. Simons, C. A. Streuli und W. D. Cooke; P. Delahay; P. Delahay; J. E. B. Randles; A. Ševčik; C. A. Streuli und W. D. Cooke; S. S. Lord jr. und L. B. Rogers; I. M. Kolthoff und N. Tanaka; W. Dirscherl und K. Otto; A. Rodriguez und J. Sancho; I. Shain und A. L. Crittenden; F. C. Snowden und S. H. T. Page; J. Goffart, G. Michel und G. Duyckaerts; G. Michel; G. Schwarzenbach u. Mitarb.; R. N. Adams, Ch. N. Reilley und N. H. Furman; Ch. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman; M. A. de Sesa, D. N. Hume, A. C. Glamm jr. und D. D. de Ford; J. A. Lewis und K. C. Overton; F. Ender, E. Fahrbach und H. J. Teuber; W. Hans und F. v. Sturm; W. Hans und F. v. Sturm; A. Frisque, V. W. Meloche und I. Shain). Mit 3 Textabbildungen 194

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Elektrolytische Trennung von Silber, Kupfer, Cadmium und Zink (R. W. C. Broadbank und B. C. Winram; G. Norwitz). 35
Nachweis von Cyan-Ionen in Lösungen und in der Gaskammer (I. M. Korenman und A. A. Beljakov) 35
Empfindlicher Nachweis von Rhodanid-Ionen (A. P. Krešков, S. S. Vilborg und K. I. Filippova) 36
Tüpfelreaktion für Zinn mit Morin (F. Feigl und V. Gentil; F. Feigl, V. Gentil und D. Goldstein) 36
Identifizierung von Mikrogrammengen Hydroxylamin und Hydrazin auf Papierchromatogrammen (J. M. Bremner) 37
Nitrit (B. Jámbor; L. Jendrassik und E. Falcsik-Szabó; B. Jámbor; R. C. Brasted; D. T.-W. Chow und R. J. Robinson; M. G. Johnson und R. J. Robinson; B. Keilin und J. W. Otvos) 38

Seite

Wismut (P. M. Isakov; E. P. Ožígov; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; I. A. Stoljarova) 39
Direkte bromatometrische Titrationsmethode der 8-Oxychinolate von Wismut, Eisen, Kupfer und anderen Metallen (A. I. Buscev) 41
Molybdän (Gy. Almássy und J. Straub; R. Přibil und M. Malát; M. Malínek; R. Přibil und P. Schneider; L. Meites) 41
Papierchromatographische Trennung von Molybdän und Vanadium (A. Lacourt, Gh. Sommereyns, J. Hoffmann, S. Frank-Frederic und G. Wantier; B. S. Evans) 42
Trennung und Bestimmung der Platinmetalle (R. Gilchrist) 43
Photometrische Bestimmungsmethode von Mikrogrammengen Palladium mit β-Furfuraldoxim und p-Bromanilin (E. W. Rice) 43
Bestimmung von Kalium (R. E. Press und K. A. Murray) 127
Schnelltitrationsmethode für Mikrogrammengen Kalium und Natrium (H. Flaschka und A. M. Amin; H. Flaschka, A. Holasek und A. M. Amin) . . 128
Trennung von Lithium, Natrium und Kalium (D. P. Burma; S. Chakrabarty und D. P. Burma) 128
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium (K. Kühns und G. Müller; W. Schuhknecht) 129
Kupfer (I. L. Teodorovič und I. K. Leušina; L. Diviš und J. Škoda; L. Diviš; L. Diviš und J. Škoda; G. Nilsson; T. R. Williams und R. R. T. Morgan; Sh. Washizuka) 129
Trennung des Berylliums von Magnesium sowie des Magnesiums von Zink (R. Airoldi; R. Airoldi) 131
Erdalkalimetalle (G. E. Harrison und W. H. A. Raymond; L.-E. Tammelin und S. Mogensen; H. Ostertag und E. Rinck; A. Rio und M. Todaro; P. J. Lucchesi, S. Z. Lewin und J. E. Vance; E. R. Caley und C. E. Moore; R. Sijderius; F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und E. Fernández-Caldas; F. Burriel-Martí und J. Ramírez-Muñoz; F. Burriel-Martí und P. Perez; E. Schulek, E. Pungor und F. Guba; P. R. Wilkinson, J. A. Gibson jr. und A. J. W. Headlee) 131
Radiumbestimmung durch Zählung von α-Teilchen (H. W. Kirby) 135
Zink (F. E. Brown und J. S. Proctor; O. Svoboda und W. Prodinger; J. E. O. Mayne und G. H. Noordhof; W. R. G. Atkins; S. H. Simonsen und Ph. Christopher) 136
Cadmium (F. P. Dwyer; E. Fisher, B. T. Estes und J. E. Rose; C. Mahr und H. Ohle; Ch. L. Rulfs, E. P. Przybylowicz und C. E. Skinner) 137
Aluminium (B. D. Stacy; A. Trifonov und C. Schejtanov; A. Neuberger) . . 138
Vanadium (V. I. Kuznecov und L. V. Kozyreva; R. Přibil und J. Michal; V. Patrovský; H. H. Willard, E. L. Martin und R. Feltham; L. Erdey und L. Mázor; L. Mázor und L. Erdey) 139
Selektive Abtrennung von Arsen und Germanium (W. Fischer, W. Harre, W. Freese und K.-G. Hackstein) 142
Verhalten von Eisen(II), Platin(II) und Iridium(III) nebeneinander (A. A. Grinberg, N. B. Karpenko und E. A. Maksimjuk) 142
Nickel (J. B. Lear und M. G. Mellon; L. J. Uhlig und H. Freiser; S. V. Vaeck; M. Ishibashi, T. Fujinaga und K. Kawamura; V. M. Peškova, G. A. Gončarova, E. A. Gribova und I. V. Puzdrenkova) 143
Wasserstoffperoxyd (J. Vulterin und J. Zýka; J. Rynasiewicz; G. M. Eisenberg; W. M. MacNevin und P. F. Urone) 357
Gallium (Z. Holzbecher; V. Patrovský; A. Wold, J. H. Baird und Ch. R. Hough; G. W. C. Milner, A. J. Wood und J. L. Woodhead) 358
Germanium (A. K. Das Gupta und C. K. N. Nair; D. Cozzi und S. Vivarelli; P. Valenta und P. Zuman; A. K. Das Gupta und C. K. N. Nair; P. Valenta und P. Zuman; G. Bartelmus und F. Hecht; F. Hecht und G. Bartelmus; W. Geilmann und K. Brünger; M. Lederer; I.-M. Ladenbauer, L. K. Bradacs und F. Hecht; I.-M. Ladenbauer und F. Hecht; P. Bévillard; P. Bévillard; W. A. Schneider jr. und E. B. Sandell; W. Fischer und W. Harre) 359

Seite

Zirkonium (Gy. Almássy; E. L. Colichman und W. H. Ludewig; A. W. Laubengayer und R. B. Eaton; R. Belcher, A. Sykes und J. C. Tatlow; J. J. Klingenberg, P. N. Vlannes und M. G. Mendel; M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Ragava Rao; M. R. Verma und S. D. Paul; R. E. Oesper und J. J. Klingenberg; J. J. Klingenberg und R. A. Papucci; G. W. C. Milner und P. J. Phennah; A. D. Horton; F. S. Grimaldi und Ch. E. White) . . . 363
Spektrographische Bestimmung kleiner Hafniumgehalte in Zirkonium (D. M. Mortimore und L. A. Noble; D. B. Smith und E. J. Spitzer) 366
Trennung von Zirkonium und Hafnium (J. T. Benedict, W. C. Schumb und Ch. D. Coryell) 367
Niob, Tantal (E. C. Hunt und R. A. Wells; J. Hastings und T. A. McClarity; A. E. O. Marzys; H. Freund und A. E. Levitt; A. B. H. Lauw-Zecha, S. S. Lord jr. und D. N. Hume; G. W. C. Milner und A. A. Smales; H. Freund und A. E. Levitt; J. I. Dinnin; E. C. Hunt und R. A. Wells; T. F. Boyd und M. Galan; F. C. Palilla, N. Adler und C. F. Hiskey; C. F. Hiskey und A. L. Batik; R. H. Atkinson, J. Steigman und C. F. Hiskey; C. F. Hiskey, L. Newman und R. H. Atkinson; R. A. Mercer und R. A. Wells; F. H. Burstall und Mitarb.; W. R. Schoeller; P. C. Stevenson und H. G. Hicks; J. Y. Ellenburg, G. W. Leddicotte und F. L. Moore; R. H. Atkinson, J. Steigman und C. F. Hiskey; C. F. Hiskey und A. L. Batik; R. H. Atkinson, J. Steigman und C. F. Hiskey; C. F. Hiskey, L. Newman und R. H. Atkinson; W. D. Treadwell, H. Guyer, R. Hauser und G. Bischofberger; L. Weiss und M. Landecker; A. R. Powell und W. R. Schoeller; W. R. Schoeller; P. Hermann; G. W. C. Milner und A. A. Smales; G. W. C. Milner und A. A. Smales) 367
Schwefelwasserstoff, Sulfid-Ion (P. O. Bethge; W. Zimmermann; P. O. Bethge; P. O. Bethge; J. A. Kitchener, A. Liebermann und D. A. Spratt; E. Treiber, H. Koren und W. Gierlinger; E. Treiber und H. Koren) . . 377
Polarographische Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nebeneinander (P. Zuman, R. Zumanová und B. Souček; P. Zuman, R. Zumanová und B. Souček) 379
Sulfat (R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; J. R. Gwilt; P. J. Jackson; T. S. West; K. Tettweiler und W. Pilz; O. A. Ohlweiler; L. Erdey und F. Paulik; W. Grote und H. Krekeler; R. Wickbold; A. Ringbom; H. Frey; M. Bobtelsky u. Mitarb.; G. Toennies und B. Bakay) 379
Bestimmung von Schwefelsäure und Essigsäure (E. Sommer) 382
Titration von Thiocyanat mit Cer(IV)-sulfatlösung (G. S. Deshmukh und M. K. Joshi) 383
Uran (A. de Sousa; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; J. M. Schreyer und C. F. Baes jr.; M. Bobtelsky und M. Halpern; M. Bobtelsky und M. Halpern; H. Seiler, M. Schuster und H. Erlenmeyer) 383
Fluor (I. Sheft, H. H. Hyman und J. J. Katz; A. I. Popov und G. E. Knudson; R. Belcher und S. J. Clark; R. Belcher und P. F. Brewer; K. ter Haar; R. Belcher, E. F. Caldas und S. J. Clark; G. Brunisholz und J. Michod; A. Kurtenacker und W. Jurenka; G. Brunisholz und J. Michod; H. H. Willard und O. B. Winter; J. K. Parnas; B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry; G. F. Reynolds und H. M. Davis; H. H. Willard und J. A. Dean; A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller; J. S. Beveridge, B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry; B. J. MacNulty und G. J. Hunter; G. J. Hunter, B. J. MacNulty und E. A. Terry; M. J. Price und O. J. Walker; G. J. Hunter, B. J. MacNulty und E. A. Terry; M. J. Price und O. J. Walker; J. S. Beveridge, G. J. Hunter und B. J. MacNulty; W. A. Powell und J. H. Saylor; H. H. Willard und Ch. A. Horton; J. L. Lambert; H. F. Liddell; D. Revinson und J. H. Harley; H. H. Willard und Ch. A. Horton; M. L. Nichols und A. C. Condo jr.; J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh; K. W. Gerritsma und J. C. Frederiks; R. J. Rowley, J. G. Grier und L. Parsons; L. F. Rem-

Seite

mert, T. D. Parks, A. M. Lawrence und E. H. McBurney; L. Singer und W. D. Armstrong; H. R. Shell und R. L. Craig; E. N. Bunting) 384
Eisen (R. E. Oesper und R. E. Fulmer; H. Malissa und E. Weigert; H. Malissa; M. Perkins und G. F. Reynolds; L. Meites; G. F. Reynolds und H. M. Davis; P. Wehber; H. H. Willard und P. Young; E. W. Hammock und E. H. Swift; F. L. Hahn; H. Flaschka; L. Erdey und A. Bodor; J. E. Houlihan und P. E. L. Farina; F. P. Dwyer und N. A. Gibson; M. Bobtelsky, D. Chasson und S. F. Klein; D. H. Wilkins, W. H. McCurdy jr. und G. F. Smith; H. R. Snyder und H. E. Freier; G. F. Smith und F. W. Cagle; D. H. Wilkins und G. F. Smith; J. L. Walter und H. Freiser) 395

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (J. Mitchell jr., I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer und A. Weissberger; S. Veibel; J. Timmermans) 431

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Papierchromatographische Trennung von einwertigen Alkoholen (A. Siegel und K. Schlögl) 44
Bestimmung tertiärer Alkohole (H. Ott) 45
Tüpfelnachweis von Aldehyden (L. M. Kulberg und I. S. Mustafin) 45
Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Form der Dinitro-2,4-phenylhydrazone (C. Duval und N. D. Xuong) 46
Mikrobestimmung von Carbonylgruppen mit nitrosubstituierten Phenylhydrazinen (W. Schöniger, H. Lieb und K. Gassner; W. Schöniger und H. Lieb) 47
Anwendung der Ultrarotspektroskopie auf die Untersuchung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (J. Lecomte) 47
Neue Farbreaktionen auf Oxalate und Sulfite (A. P. Kreškov, S. S. Vilborg und K. I. Filippova) 47
Bestimmung quaternärer Ammoniumbasen (C. Simon-Dorlet; C. Simon-Dorlet) 48
Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern (H. G. Wager; N. Nelson) . . 48
Schnellmethode der Kohlenhydratbestimmung (H. F. Launer und Y. Tomimatsu; H. F. Launer und Y. Tomimatsu) 49
Spektrophotometrische Bestimmung des o-Phenylphenols (P. H. Caulfied und R. J. Robinson) 49
Bestimmung von Diphenyloxindol und seiner Acetylderivate (E. Kahane und O. Sackur) 49
Bestimmung von Pyridincarbonsäurehydraziden (E. Kahane und O. Sackur) 50
Analyse binärer Gemische (B. A. Kazanskij, M. I. Rozengart, O. D. Sterligov und G. A. Tarasova) 432
Bestimmung von Methylnitrit neben Nitromethan (J. Décombe) 432
Analyse einfacher halogenisierter Äther (M. F. Šostakovskij und F. P. Sidelkovskaja) 432
Epoxyverbindungen (W. A. Patterson; J. D. Swan) 433
Jodometrische Bestimmung organischer Peroxyde (C. H. Lea; B. D. Sully) 433
Bestimmung von organischen Peroxyden und von Wasserstoffperoxyd (A. C. Egerton, A. J. Everett, G. J. Minkoff, S. Rudrakanchana und K. C. Salooja; D. Barnard und K. R. Hargrave; H. Bruschweiler, G. J. Minkoff und K. C. Salooja) 434
Potentiometrische Titration der Gemische von Benzoesäure und Perbenzoesäure (R. Wolf) 435
Untersuchung der Kokatnur-Jelling-Methode zur Bestimmung von Benzoylperoxyd (V. R. Kokatnur und M. J. Jelling; A. J. Radford) . . 435
Bromometrische Bestimmung von organischen Sulfiden (S. Siggia und R. L. Edsberg; W. H. Houf und R. D. Schuetz; G. Wernimont und F. D. Hopkinson) 435

Seite

Identifizierung von Dialkylsulfiden (Thioäthern) (M. Jureček, M. Večeřa und J. Gasparič; M. Jureček, M. Večeřa und J. Gasparič) 436
Polarographische Bestimmung von organischen Polysulfiden (J. H. Karchmer und M. T. Walker; M. E. Hall). Mit 1 Textabbildung 437
Neue spezifische Farbreaktion auf Thioharnstoff und Thiosemicarbazide (S. Ohkuma; A. Sato) 438
Polarographische Bestimmung von Thioharnstoff (R. L. Edsberg). 438
Polarographische Bestimmung von Monochlorcyclopentanon bzw. Monochlorcyclohexanon (J.-Ch. Pariaud und C. Perruche) 439
Polarographische Bestimmung von Jodoso- und Jodobenzol (E. L. Colichman; E. L. Colichman; E. L. Colichman und H. P. Maffei) 439
Neue qualitative Reaktion auf Lignin (S. N. Beketovskij) 439

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur (J.-A. Gautier) 278
Polarographie in der Lebensmittelchemie (H. W. Ardelt). 279
Bestimmung kleiner Mengen Benzaldehyd und Vanillin in Lebensmitteln (H. Böhme und O. Winkler; J. G. Maltby und G. R. Primavesi) 279
Farbstoffe in Lebensmitteln (H. Thaler und G. Sommer; A. Tiselius; H. Thaler und G. Sommer; G. Barile, A. M. Stein und E. Pascucci; I. Mori und K. Kimura; M. Potterat und M. Mottier; M. Potterat und M. Mottier). Mit 1 Textabbildung 279
Bestimmung der Dehydracetsäure in Obstsäften (E. Kevei und A. Inczédy) 283
Glycerinbestimmung in Mosten und Likören (E. Peynaud und Y. Charpentié) 283
Polarographische Bestimmung der Äpfelsäure in Traubenmost und Wein (K. Hennig und R. Burkhardt; H. Grohmann und E. Gilbert) 283
Schätzung des Äpfelsäuregehaltes von Wein mittels Papierchromatographie (P. Riebéreau-Gayon) 284
Bestimmung der reduzierenden Zucker in Weinen und Likören (A. Llacer; A.-G. Hybbinette und A. A. Benedetti-Pichler) 284
Bestimmung von Kupfer in Getränken (K. R. Sallavo; G. F. Smith und W. H. McCurdy jr.; I. Stone, R. Ettinger und C. Gantz) 285
Bestimmung des Wassergehaltes in Honig (E. Abramson) 286
Polarographische Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und in Kunsthonig (J. Baltes, D. Schweitzer und P. Wiertz) 287
Bestimmung der Feuchtigkeit in Erdnußbutter (M. B. Pepper jr. und A. F. Freeman; M. Tryon) 287
Nachweis von Pferdefett in Rinder- bzw. Schweinefett (C. Franzke; C. Franzke) 287
Prüfung der Haltbarkeit von pflanzlichen Ölen mittels des Swift-Tests (A. E. King, H. L. Roschen und W. H. Irwin; R. W. Riemenschneider, J. Turer und R. M. Speck; E. Becker, H. Pardun und H. v. Pezold) . . 288
Bestimmung der Peroxydzahl (POZ) (H. Hadorn und R. Jungkunz; C. H. Lea; E. Iselin; W. Ritter und T. Nussbaumer) 289
Beurteilung des Frischezustandes und der Verderbsbereitschaft von Fetten und Ölen (A. Purr; A. Purr; K. Täufel; H. Rothe; C. H. Lea; P. B. Müller; S. Hartmann und J. Glavind) 289
Colorimetrische Bestimmung von Carbonylverbindungen in ranzigen Fetten und Nahrungsmitteln (A. S. Henick, M. F. Benca und J. H. Mitchell jr.; G. R. Lappin und L. C. Clark). 291
Milch (H. Laxminarayana und K. K. Iya; S. N. Ghosh, K. S. Ramachandran, R. Venkateswara Rao und K. P. Basu; J. Pien, J. Desirant und D. Lafontaine; K. V. Giri und A. Nagabhushanam; K. V. Giri und Higam; Governm. Dairy Station, Leyden; D. Rose; S. J. Rowland; O. Saingt und J. Jacquet; K. P. Basu) 291
Analyse von zuckerhaltiger Schlagsahne (F. T. van Voorst) 294

Seite

Fettbestimmung in lecithinhaltigen Erzeugnissen (M. E. Stas und A. M. Rohof) 294
Nachweis eines lecithinspaltenden Fermentes in Eierteigwaren (L. Acker und R. Jäger; L. Acker und G. Ernst) 295
Ermittlung des Eigehaltes in Teigwaren (E. Helberg; E. Helberg; E. Helberg) 295
Bestimmung von Parathion in Tomaten (R. Buckley und J. P. Colthurst; I. A. A. Ketelaar und I. E. Hellingman) 296
Verteilungschromatographischer Nachweis und Bestimmung organischer Säuren in Tomatensaft (A. C. Rice und C. S. Pederson) 296

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur (H. Hopff, A. Müller und F. Wenger) 50
Luft (R. D. MacPhee; E. Treiber und H. Koren; E. Treiber und H. Koren; T. V. Soloveva) 50
Titanlegierungen (M. Codell, A. Cherney und G. Norwitz; M. Codell und G. Norwitz; G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch; D. A. Brewster; M. Codell und G. Norwitz; M. Codell, G. Norwitz und O. W. Simmons; M. Codell, Ch. Clemency und G. Norwitz; J. M. Thompson; E. Knecht und E. Hibbert; G. Norwitz, M. Codell und F. D. Verderame; M. Codell und J. J. Mikula; W. M. Albrecht und M. W. Mallett; M. W. Mallett und C. B. Griffith; G. Norwitz und M. Codell; G. Norwitz und M. Codell; M. Codell, J. J. Mikula und G. Norwitz; G. P. Haight) 52
Bestimmung von Sulfiden und reduzierbarem Schwefel in Alkalihydroxyden oder -carbonaten (M. S. Budd und H. A. Bewick). Mit 1 Textabbildung. 58
Bestimmung von Aluminium in Portlandzement (C. L. Ford). 59
Bestimmung von Phosgen in Titantetrachlorid (W. B. Blumenthal und H. J. Smith) 60
Analyse von technischem Nickelsulfat (J. Kinnunen und B. Wennerstrand; R. Bastian; G. F. Smith und W. H. McCurdy jr.; H. M. Putsché und W. F. Malooly; J. Kinnunen und B. Merikanto; H. Flaschka und F. Huditz) 60
Bestimmung von Kupferacetylenid in Gegenwart anderer Kupferverbindungen (N. N. Poljakov). 61
Bestimmung des Ölgehaltes von Ölschiefer (K. E. Stanfield) 61
Erdöl und Erdölprodukte (C. Karr jr., W. D. Weatherford jr. und R. G. Capell; C. C. Washbrook; J. K. Livingstone und N. D. Lawson; R. F. Meeker und R. C. Pomatti; V. A. Mjasnikov; Ch. Wankat und J. G. Gatsis; L. F. Ward jr., R. T. Moore und J. S. Ball; G. R. Lake, P. McCutchan; R. van Meter und J. C. Neel; R. T. Moore, P. McCutchan und D. A. Young; R. B. Thompson, T. Symon und C. Wankat; D. C. Walker und H. S. Conway; M. E. Hall; M. E. Hall; C. Karr jr.; T. E. Earle; M. W. Tamele und L. B. Ryland; W. Hessler und G. Meinhardt; W. Schlenk jr.; W. Hessler und G. Meinhardt; C. C. Martin und A. Sankin; S. Meyerson; J. Bomstein; C. F. Hammer und H. R. Roe; L. L. Gent, R. C. Pomatti und H. Levin) 62
Schädlingsbekämpfungsmittel (J. E. Clements und S. H. Newburger; C. W. Bowen und F. J. Edwards jr.; Gy. Josepovits und K. Privitzer; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; K. Gardner und D. F. Heath; L. L. Ramsey und W. I. Patterson; W. Gruch; A. S. Maslennikov; S. Dahl) 71
Literatur (G. Wolff und J. P. Wolff) 145
Eisen, Stahl (L. Moreau, J. Talbot und J. Bourrat; F. Meunier und P. Flament; M. Urbain; S. Mischonsniky, Ch. Dubois und P. Bastien; E. Taylor-Austin; W. W. Stevenson und G. E. Speight; P. Klinger und W. Koch; A. Gotta; H. A. Sloman; L. Alexander, W. M. Murray und S. E. Q. Ashley; A. R. Gahler; G. F. Smith und W. H. McCurdy jr.; M. Urbain; F. Meunier und P. Flament; H. Kempf und K. Abresch; H. A. Nicolas; C. Artero-Soteras; P. Klinger und W. Koch; H. Kempf und K. Abresch; W. C. Newlee; F. Meunier und A. Demarez; C. Wadelin und M. G.

Seite

Mellon; N. A. Filippova und L. I. Kuznecova; L. Ikenberry, J. L. Martin und W. J. Boyer; R. Leo und G. Brylka; A. Vioque-Pizarro und H. Malissa; A. Vioque-Pizarro; H. Malissa; R. Suárez-Acosta; W. Trebiatowski; R. Klinger, E. Stengel und W. Koch; K. Protiva; F. Vollmert und A. König; H. N. Ray; K. Protiva; J. J. Lingane und H. Kerliner; J. N. Pascual, W. H. Shipman und W. Simon) 145
Aufschluß von Weißmetallen mit Chlor (E. Bishop) 152
Photometrisches Schnellverfahren zur Kupferbestimmung in Weißmetall (H. Wiedmann) 153
Spanlose Eisenbestimmung in Kupferlegierungen (I. I. Kaliničenko) 153
Polarographische Bestimmung metallischer Verunreinigungen in Calciummetall (G. F. Reynolds und H. M. Davis; G. F. Reynolds, H. I. Shalgosky und T. J. Webber; G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky) 154
Bestimmung von Zirkon in Aluminiumlegierungen (R. A. Papucci, D. M. Fleishman und J. J. Klingenberg) 155
Photometrische Bestimmung von Eisen, Kupfer und Titan in Tantal und Tantaloxyd (J. Hastings, T. A. McClarity und E. J. Broderick) 156
Bestimmung von Magnesium und Aluminium in Titanmetall (J. A. Corbett) 156
Mikrovolumetrische Bestimmung von Zinn in metallischem Zinn (Ch. Cimerman und M. Ariel; R. Höltje) 157
Kohlenstoffbestimmung in Metallen (J. E. Still, L. A. Dauncey und R. C. Chirnside; K. Gardner, W. J. Rowland und H. Thomas) 158
Bestimmung von Stickstoff in Zirkonium (J. F. Rodgers und G. J. Harter; H. F. Beeghly) 158
Bestimmung von Verunreinigungen in Germanium und Silicium (C. L. Luke und M. E. Campbell) 159
Bestimmung von Silber in Blei (G. Mannelli; I. M. Kolthoff) 159
Polarographische Antimonbestimmung in Blei-Antimonlegierungen (H. F. Hourigan und J. W. Robinson) 160
Zinkbestimmung neben Uran (J. S. Fritz, M. O. Fulda, S. L. Margerum und E. I. Lane; W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb) 160
Wasseruntersuchung (J. B. Smith, E. K. Gilbert und M. P. Howie; F. E. Clarke; J. P. Riley; J. A. Russell; K. Sugawara, M. Tanaka und H. Naitô; R. Pomeroy; R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen; R. Belcher und Mitarb.; C. Calmon; C. Calmon; J. W. McCoy; W. G. Hunt jr.; E. Möhlau; R. Navone; V. W. Meloche und R. Shapiro; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; C. M. Gambrill und Mitarb.; R. Sijderius; M. B. Shinn; J. Banks; R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen; G. Knowless und G. F. Lowden; H. Barnes; T. C. J. Ovenston und J. H. E. Watson; S. Bairstow, J. Francis und G. H. Wyatt; F. de A. Bosch-Ariño und J. de la Rubia-Pacheco; J. Sendroy; M. L. Isaacs; Blasco und de la Rubis; H. Spitzy, H. Skrube und F. S. Sadek; H. Ballczo und G. Mondl; H. Kay; E. Raben; L. J. Schmauch und H. M. Grubb; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper). Mit 1 Textabbildung. . . . 202
Metalle und Metallegierungen (L. P. Pepkowitz und W. C. Judd; L. P. Pepkowitz, W. C. Judd und R. J. Downer; J. C. White, W. J. Ross und R. Rowan jr.; L. Silverman und K. Trego; H. H. Willard und G. F. Smith; W. Nielsch und G. Böltz; E. G. Brown; R. A. Johnson und F. P. Kwan; G. W. C. Milner und J. L. Woodhead; J. J. Mikula und M. Codell; H. H. Willard und J. A. Dean; J. Huré und R. Saint James-Schonberg; R. B. Golubcova; B. Bagshawe und R. J. Truman; S. Král und B. Kysil; J. A. Dean und J. H. Lady; D. M. Margerum und Ch. V. Banks; L. Erdey und É. Bányai; C. L. Luke; Ch. Gandon; M. Stross; M. Pontet und R. Boulin; R. Přibil, M. Kobrová und J. Jeník; R. Přibil, J. Jeník und M. Kobrová; V. Šedivec und V. Vašák) 210
Schnellmethode zur Ermittlung des Chlormagnesium- bzw. Carnallitgehaltes in Kalirohsalzen (W. Klöpping) 220
Photometrische Kieselsäurebestimmung in Alkalien (O. A. Kenyon und H. A. Bewick) 221

Seite
Analyse von Berylliumcarbid (S. A. Reed, E. S. Funston und W. L. Bridges) 221
Bestimmung von Silicium in Glas (H. Flaschka und A. M. Amin; J. Enns) . 222
Direkte Bestimmung von Sauerstoff in den Oxyden der selteneren Metalle (H. R. Hoekstra und J. J. Katz; H. J. Emeléus und A. A. Woolf) . . . 223
Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Siliciumcarbid (P. L. Norton) . . . 223
Analyse von Bleimennige auf Verunreinigungen (J. Baltes und P. Wiertz) . 223
Bestimmung des Phosphidgehaltes von Handelsphosphiden (Zinkphosphid) (F. Bermejo-Martínez, A. Prieto Bouza und A. de la Barrera-Ramallo) . 224
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium in Phosphoren (S. B. Deal) 224
Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in metallurgischen Produkten (J. Kinnunen, B. Merikanto und B. Wennerstrand) 225
Spektrophotometrische Kupferbestimmung in Erzen (J. P. Mehlig und P. L. Koehmstedt) 225
Mikroanalytische Bestimmung von Aluminium in Silicatgesteinen (Ch. C. Miller und R. A. Chalmers) 226
Spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen Seltener Erden und von Thorium in Phosphatgesteinen (C. L. Waring und H. Mela jr.) 226
Bestimmung kleiner Mengen Europium in den Erzen der Seltenen Erden (D. C. Foster und H. E. Kremers; H. N. McCoy) 227
Spektrophotometrische Thoriumbestimmung in Monazitsand (Ch. V. Banks und C. H. Byrd; Ch. V. Banks, D. W. Klingmann und C. H. Byrd) . . 227
Bestimmung des Phosphorgehaltes von Silicatgesteinen (V. Fleps, B. Simó und L. Erdey; L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor; I. P. Alimarin und Ja. Sheskolskaja) 228
Colorimetrische Bestimmung von Arsen in Silicaten (H. Onishi und E. B. Sandell) 229
Bestimmung des oxydisch gebundenen Antimons in Mineralien (P. de Vadder) 229
Bestimmung des Schwefels in Mineralien und Schlacken (R. Boulin, R. Desguin und E. Jaudon; C. J. B. Fincham und F. D. Richardson) . . . 230
Technische Analyse von Chromerzen (W. H. Hartford) 230
Bestimmung des Wolframs in Mineralien (A. de Sousa) 231
Bestimmung von Eisen in Erzen, Schlacken und Schmelzflüssen (British Iron and Steel Research Association) 231
Spektrophotometrische Kobaltbestimmung in Erzen als Kobaltsulfat (J. Gagnon) 231
Bodenuntersuchung (N. Trinder, F. W. Handley und E. M. Drummond; G. W. Dimbleby; F. Alten, B. Wandrowski und E. Knippenberg; E. Rauterberg und F. Kremkus; H. Westerhoff; U. Springer und J. Klee; A. Walkley, I. Black und Armstrong; L. Gachon; L. Maume, J. Dulac und A. Bouat; J. Møller und T. Mogensen; E. Truog und A. H. Meyer; H. Almond; J. L. Grigg; K. L. Cheng, R. H. Bray und T. Kurtz; H. Almond) 232
Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Gasen und Flüssigkeiten (F. R. Brooks, M. Dimbat, R. S. Treseder und L. Lykken; K. Uhrig, F. M. Roberts und H. Levin; H. W. Deinum und J. W. Dam) 236
Bestimmung des Gesamtgehaltes an flüssigen Kohlenwasserstoffen in Kokereigasen (W. Ohme) 236
Bestimmung der endständigen Aminogruppen in Polyamiden (H. Zahn und P. Rathgeber; F. Sanger; E. Elöd und H. G. Fröhlich) 236
Bestimmung von Sauerstoff in Kautschuk (A. D. Kirshenbaum und A. G. Streng; M. Schütze; J. Unterzaucher; A. V. Grosse, A. D. Kirshenbaum und S. G. Hindin; A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum) 237
Mikrovolumetrische Bestimmung des Kaliums in Pflanzen (A. M. Amin; H. Flaschka, A. Holasek und A. M. Amin; H. Flaschka, A. M. Amin und A. Holasek) 237
Bestimmung kleiner Bormengen in Holz (B. A. Ripley-Duggan; D. MacDougall und D. A. Biggs) 238

Seite

Polarographische Bestimmung von Pb-, Cu-, Cd-, Ni-, Zn- und Fe-Spuren in organischem Material (E. Wuhlin; E. Gagliardo) 238
Bestimmung von Molybdän in Pflanzensubstanzen (C. M. Johnson und T. H. Arkley) 239
Bestimmung von Lignin in verholzten pflanzlichen Geweben (K. Kürschner und T. Švejcpacherová; K. Kürschner und T. Švejcpacherová; K. Kürschner und T. Švejcpacherová). Mit 1 Textabbildung 239
Bestimmung kleiner Mengen Trimethylenglykol in Glycerin (W. D. Pohle und S. E. Tierney; C. A. Rohjan; Lawrie) 296
Polarographische Untersuchungen auf dem Fettgebiet (H. P. Kaufmann und J. Baltes) 297
Entwurf der DGF-Einheitsmethoden (J. Baltes) 297
Schnellbestimmung des Ölgehaltes in Flachssamen und Sojabohnen (W. H. Hunt, M. H. Neustadt, J. R. Hart und L. Zeleny) 297
Qualitätsprüfung von Ricinusbohnen (R. J. Demint, A. F. Cucullu und C. L. Hoffpauir) 298
Bestimmung von Fett in Futtermitteln (W. A. C. Campen und H. Geerling) 298
Bestimmung des Ölgehaltes von Holzölprodukten (R. S. McKinney und R. L. Holmes) 299
Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung in partiell hydriertem Holzöl (R. W. Planck, F. C. Pack, D. C. Heinzelman, M. F. Stansbury und R. T. O'Connor; R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, F. C. Pack und R. W. Planck; F. C. Pack, R. W. Planck und F. W. Dollear; R. W. Planck, F. C. Pack und L. A. Goldblatt; S. H. Bertram; K. A. Pelikan und J. D. v. Mikusch) 299
Polarographische Bestimmung der Hydroperoxyde in Fettsäureestern (C. O. Willits, C. Ricciuti, C. L. Ogg, S. G. Morris und R. W. Riemenschneider; C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight und D. Swern) 300
Bestimmung von Harzsauren neben Fettsäuren in Seifen (K. Metzl und J. Mrva) 301
Polarographische Bestimmung des Bleigehaltes von Bleiseifen (D. A. Skoog und R. L. Focht) 302
Spektrophotometrische Bestimmung von Cholesterin und Triterpenalkoholen in Wollwachs (F. E. Luddy, A. Turner jr. und J. T. Scanlan; H. Duewell, E. Lederer und P. K. Tchen) 302
Nachweis von Polytran (E. Hugel; F. Jakobsen) 303
Bestimmung reduzierender Polymerer bei der Hydrolyse der Cellulose (G. Noto la Diega; R. Willstätter und G. Schudel; P. A. Shaffer und M. Somogyi; G. Bertrand) 303
Bestimmung der Carbonylgruppen in Oxycellulose (E. Gladding und C. B. Purves; E. D. Kaverzneva und A. S. Salova) 303
Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen in Celluloseäthern (F. Vieböck und C. Brecher; W. C. Easterbrook und J. B. Hamilton) 304
Schnellbestimmung des Stärkegehaltes in Weizennebenprodukten (R. A. D'Arcy) 304
Bestimmung von Pentosan in hochgereinigten Holzzellstoffen (E. D. Smith und L. N. Rogers; G. A. Adams und A. E. Castagne) 305
Bestimmung von Magnesium mit Thiazolgelb in Pflanzen (S. Samson und S. Ijlstra; H. Y. Young und R. F. Gill) 306
Spektrographische Bleibestimmung in Zweigproben von Bäumen (J. R. Butler) 306
Bestimmung der Stickstoffverbindungen in Pflanzenextrakten (J. E. Varner, W. A. Bulen, S. Vanecko und R. C. Burrell; G. Szabó und L. Bartha) . 306
Bestimmung von Fluor in Pflanzen (L. F. Remmert, T. D. Parks, A. M. Lawrence und E. H. McBurney) 307
Bestimmung von Gutta und Kautschuk in Pflanzen (N. G. Doman) . . . 308
Bestimmung von Kautschukkohlenwasserstoffen in Pflanzen (J. W. Meeks, R. V. Crook, C. E. Pardo jr. und F. E. Clark) 308

Seite

Bestimmung der stickstoffhaltigen Inhaltsstoffe von Tabak (W. G. Frankenburg, A. M. Gottscho, S. Kissinger, D. Bender und M. Ehrlich) 309
Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen (G. Jantsch, F. Zemek und O. Zemek; E. Abrahamczik und F. Blümel; J. F. Alicino) 309
Bestimmung von Chlor in Kohle (R. Belcher). Mit 1 Textabbildung . . . 309
Schnellbestimmung des Olefin- und Cycloolefingehaltes in Extraktionsbenzinen (H. Pardun; H. Jasperson) 310
Bestimmung von elementarem Schwefel in Benzin durch den Sommer-Test (A. Albert; H. Sommer; G. E. Mapstone) 311
Analytische Untersuchung von Badetorf (S. W. Souci; S. W. Souci und K.-E. Quentin) 311
Zinkbestimmung in Böden (E. Shaw und L. A. Dean) 311
Bestimmung von Benzylbenzoat und Butylacetanilid nebeneinander in Kleiderimprägnierungsmitteln (M. Beroza; C. F. Hiskey und D. Firestone) 311
Adsorptionsmethode mit Hilfe von Fluorescenzindicatoren für Lackverdünnungsmittel (W. H. Ellis und R. L. Le Tourneau; D. W. Criddle und R. L. Le Tourneau) 312
Polarographische Bestimmung von Phthalsäureestern in Kunststoffen (G. C. Whitnack und E. St. Clair Gantz) 312
Bestimmung von Pyridin im technischen 4-Äthylpyridin (I. Gyenes) . . . 313

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur (M. Biechele; K. W. Rosenmund und H. Vogt; K. Bodendorf) . . 313
Mikromaßanalytische Bestimmung von Arzneimitteln nach Fällung als Tetraphenyloborate (H. Flaschka, A. Holasek und A. M. Amin) 314
Nachweismethoden für Analgetica und Alkaloide (R. Fischer und M. S. Karawia; M. Brandstätter) 314
Ätherische Öle (E. Guenther und E. E. Langenau; E. Guenther und E. E. Langenau; K. Isecke; K. W. Rosenmund und H. H. Grandjean; K. W. Rosenmund und W. Kuhnhenn; A. I. Biggs; M. Lambert und A. C. Neish; A. C. Glasser, L. E. Harris, B. V. Christensen und F. W. Bope; H. Hasselbach; B. Ja. Ogrin und A. A. Braun) 314
Alkaloide (Sh. Akiya, S. Okui und N. Motohashi; G. Ghezzi; S. Besson und J.-J. Brignon; E. Caille und E. Viel; R. Bernier und G. Péron; H. Thies und F. W. Reuther; J. P. Comer und W. W. Hilty; P. Luis; R. E. A. Drey und G. E. Foster; Allport und Wilson; K. H. Blum; P. Rózsa; F. H. S. van Os; K. R. Gottlieb; Gy. Csobán und I. Hegedüs; W. A. Clark und A. J. McBay) 317
Bestimmung von Sulfanilsäure, Sulfanilamid, Sulfanilguanidin und Sulfathiazol (K. Sykut; E. H. Swift und Mitarb.) 440
Polarographische Bestimmung des 4-Acetaminobenzaldehydthiosemicarbazons (TB) (G. Dušinský; A. A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacić) . . 440
Bestimmung des Gehalts an n-Paraffinen sowie Iso- und Ringparaffinen in pharmazeutischen Vaselinen (W. Presting und R. Boenke; W. Hessler und G. Meinhardt) 441
Falicain (E. Hannig; H. Vogt; H. Bräuniger und H.-W. Raudonat; H. Bräuniger und H.-W. Raudonat; Th. Wieland; W. Grassmann; A. Tiselius) . 441
Papierchromatographische Trennung der Lokalanaesthetica: Anaesthesin, Orthoform, Novocain und Pantocain (E. Scheibe) 442
Nachweis von Polamidon in Postonalsuppositorien (W. Hoffmann; W. Hoffmann) 442
Papierchromatographischer Nachweis von Adrenalin (J. van Espen) . . . 443
Quantitative Trennung von Cholin und Betain in pharmazeutischen Zubereitungen (F. J. Bandelin und R. E. Pankratz) 443
Photometrisches Bestimmungsverfahren von Cholin und Cholinderivaten (G. Samuelsson; Ackermann und Maurer; I. M. Kolthoff und G. H. Bendix) 444
Untersuchungen über Antihistamine (C. Fossoul) 444

Seite

Spektralphotometrische Bestimmung der Acetylsalicylsäure und der Salicylsäure (R. B. Tinker und A. J. McBay) 445
Bestimmung von Salicylsäure, Salicylamid und Gentisinsäure nebeneinander in pharmazeutischen Präparaten (R. Rutkowski) 446
Bestimmung von m-Aminophenol (MAP) in PAS-Natrium (G. Lavallée und L. Grosjean) 446
Bestimmung von Vitamin C in Arzneimittelgemischen (F. Freude und N. Kaniss; E. Günther) 447
Analytik von Rhabarberdrogen (E. W. Neuhoff und H. Auterhoff) 447
Analyse von galenischen Crataegospräparaten mit Hilfe der Papierchromatographie (A. Denoel) 447
Bestimmung schwerlöslicher Salze mit Hilfe des Ionenaustausches (E. Brockmann-Haussen; G. H. Osborn; Y. Yoshino) 447

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zinkbestimmung im Blut (S. I. Gusev, Z. A. Bitovt und L. K. Chorkov) . 75
Colorimetrisches Mikrobestimmungsverfahren von Zink in biologischem Material (G. Martin) 75
Siliciumbestimmung im Blut und in den Geweben (L. V. Afanaseva) . . . 76
Bestimmung der neuen Eisenverbindung Ferrichrom (J. B. Neilands) . . . 76
Atemalkoholbestimmung nach dem „chromometrischen" Prüfröhrchenverfahren (K. Grosskopf; K. Grosskopf) 76
Bestimmung des Kohlenoxydhämoglobins (HbCO) im Blut (A. S. Aruin) . 77
Nachweis von Phenylbrenztraubensäure (PBTS) im Harn (W. Keup) . . . 77
Nachweis von Morphin und Morphinderivaten im Urin (W. Deckert; J. Breinlich) 77
Bestimmung von freier Glutaminsäure im Urin (J. White, J. R. Beaton und E. W. McHenry; B. A. Prescott und H. Waelsch) 78
Bestimmungen des Albumins und der Globuline des Blutserums (V. I. Ojvin) 78
Quantitative Trennung von Adenosintriphosphat (ATP), Adenosindiphosphat (ADP), Adenosinmonophosphat (AMP) und anorganischen Orthophosphat (L. V. Eggleston und R. Hems; R. Markham und J. D. Smith; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; I. Berenblum und E. Chain; A. Fleckenstein und E. Gerlach) 79
Chromatographie von Pregnandiol und verwandten Verbindungen (H. S. Bloch, B. Zimmermann, S. L. Cohen, M. J. Mohaupt und B. J. Oseid) . 80
Wasserbestimmung in kleinen Mengen biologischen Materials (Hormon) (H. Sobel) 448
Bestimmung von Kalium in biologischem Material (G. Passaro und W. Passaacqua; B. Kramer und F. F. Tisdall; R. Belcher und J. W. Robinson) . 448
Mikrobestimmung von Natrium im Serum (G. Morreale de Castro, R. J. Mora Lara und F. Escobar Del Rey; P. Perez; A. Albanese und M. Lein) . . . 449
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium in physiologischen Geweben und von Calcium in Serum (J. R. Denson) 449
Direkte Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in einer einzigen Probe einer biologischen Flüssigkeit (G. R. Kingsley und R. R. Schaffert) 450
Calcium (P. S. Chen jr. und T. Y. Toribara; I. MacIntyre; H.-U. Riethmüller und A. Bretschneider; T. Pobeguin; A. E. Teeri; E. H. Tyner; E. P. Clark und J. B. Collip; A. E. Teeri; E. P. Clark und J. P. Collip; A. D. Kenny und S. U. Toverud; F. W. Fales; J.-A. Gautier und P. Pignard; H. Flaschka und A. Holasek) 450
Thalliumnachweis in biologischem Material (L. A. Mennucci) 453
Blei (H. M. Irving und E. J. Butler; R. Portillo und P. Sanz-Pedrero) . . . 454
Nitrat (S. J. Mellette, W. A. Brodsky und L. Palmer jr.; D. Munsche; I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama) 455

Seite

Mikrobestimmung von Phosphor in biologischem Material (H. W. Harvey) . 456
Chrom (M. V. Alekseeva und V. I. Belozerskaja; A. Schürch, J. Barboriak und M. Findrik; L. M. Dansky und F. W. Hill; A. F. Schürch, L. E. Lloyd und E. W. Crampton; A. F. Schürch, E. W. Crampton, S. R. Haskell und L. E. Lloyd; A. F. Schürch) 457
Chlorid (M. Chanin; O. Tělupilová-Krestýnová und F. Šantavý; W. J. Zimmermann und W. M. Layton; W. E. Doberenz, L. T. Iseri, B. Zak und A. J. Boyle; K. Lang) 457
Gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Kupfer im Serum (S. Ventura und J. C. White; S. Ventura und E. J. King) 458
Eisenbestimmung im Blutserum (L. Heilmeyer und K. Plöttner; H. Kathen; R. E. Peterson) 458
Oestrogene (A. H. Veldhuis; E. O. Haenni, J. Carol und D. Banes; E. O. Haenni; L. R. Axelrod; C. Heusghem; R. W. Bates und H. Cohen; F. Markwardt). Mit 1 Textabbildung 459
Nucleinsäuren (T. Kariyone und T. Inoue) 463
Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung von Diphosphopyridinnucleotid (D. R. Strength, I. Ringler und W. L. Nelson; J. B. Sumner und P. S. Krishnan; E. Racker) 463
Papierchromatographische Trennung von oxydierten und reduzierten Pyridinnucleotiden (R. M. Burton und A. San Pietro; S. P. Colowick, N. O. Kaplan und M. M. Ciotti; E. Racker) 464
Trennung und Bestimmung von Ribo- und Desoxyribonucleinsäure (M. Deimel und W. Maurer) 464
Namen- und Sachregister 465

Aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle,
Abteilung für analytische und physikalische Chemie, Freiberg (Sachsen).

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie.

I. Mitteilung.

Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen.

Von
D. Jentzsch und I. Frotscher.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. Juni 1954.)

Einleitung.

Die Ionenaustauscher sind heute zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel des Analytikers geworden. Vor allem dort, wo die klassischen chemischen Methoden nur unter großen Schwierigkeiten zum Ziele führen, können analytische Probleme oft mit den Ionenaustauschern leichter und befriedigender gelöst werden. Die schnelle, reproduzierbare und genaue quantitative Analyse von metallurgischen Produkten, in denen neben mehreren in hoher Konzentration vorliegenden Elementen — „Überschußelemente" — wenige andere Elemente in geringer Konzentration — „Spurenelemente" — enthalten sind, stellt den Chemiker vor Probleme, die in den meisten Fällen weder mit den Methoden der klassischen Gravimetrie noch mit Hilfe physikalisch-chemischer Verfahren ohne weiteres zu lösen sind. Wäre es auf Grund der Eigenschaftsunterschiede möglich, durch Fällung die Überschußelemente zu entfernen, so würde dabei meist ein beachtlicher Teil der Spurenelemente mitgerissen. Umgekehrt sind Fällungen der Spurenelemente selbst auf Grund der geringen Konzentration oft nicht vollständig. Die „Maskierung" der Überschußelemente erfordert wiederum häufig soviel Komplexbildungsmittel, daß der Nachweis der Spurenelemente gestört wird.

Hier leisten die Ionenaustauscher sehr gute Dienste. Durch Wahl des für die vorliegende Arbeit besten Austauschers, durch Ausnutzung der verschieden großen Selektivität zwischen Austauscher und Ionen und schließlich durch Anwendung bestimmter Verfahrensweisen lassen sich Trennungen erreichen, die bezüglich ihres Erfolges durch andere Methoden nicht zu überbieten sind. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen und der Anwendung dieser Trennung auf die Entfernung von geringen Natrium- und Kaliummengen aus Lithiumchlorid.

Über die Trennung der Alkalien — vor allem von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium — wurden bereits verschiedene Arbeiten durchgeführt. So beschrieben Miller[3] und Cohn[2] Methoden zur Trennung der auf das Natrium folgenden Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems. Buser[1] veröffentlichte eine Trennung der Alkali-Ionen — Lithium, Natrium, Kalium und Ammonium — durch Anwendung eines Kationenaustauschers und Komplexbildung des Natriums mit Uramildiessigsäure. Die analytische Kontrolle dieser Versuche wurde mit radioaktiven Isotopen durchgeführt. Die ausführlichste Arbeit lieferte Wickbold[4]. Der Verfasser untersuchte die verschiedenen Affinitäten von Kationen zu den Ionenaustauschern Wofatit K und KS. Auf Grund der sich ergebenden Unterschiede zwischen den Affinitäten von Lithium, Natrium und Kalium beschreibt er die Trennung der 3 Elemente durch Anwendung einer 1100 mm langen Säule. Belegung des oberen Fünftels mit der zu trennenden Mischung und Eluieren mit 0,1 n Salzsäure. Die Mischungsverhältnisse zwischen Lithium und Natrium betrugen 1 : 1 und die von Lithium : Natrium : Kalium ebenfalls 1 : 1 : 1 bei einer Gesamtmenge von 13 mval. Die analytische Kontrolle der eluierten Lösung erfolgte mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät, das die Leitfähigkeit in mV kontinuierlich aufschrieb.

Trennung der Alkalielemente Lithium, Natrium, Kalium.

1. Die angewendeten Ionenaustauscher.

Als Ionenaustauscher standen uns für die hier näher beschriebenen Probleme die Wofatite KPS 200 und F zur Verfügung. Beide sind Sulfosäureharze, die gegenüber verschiedenen Kationen eine relativ große Selektivität aufweisen. Wofatit KPS 200* besitzt eine Gesamtgewichtskapazität von 4—5 mval/g, das Wofatit F eine von 2,9 mval/g.

2. Die angewendeten Verfahrensweisen.

Hauptaufgabe vorliegender Arbeit war es, die Abtrennung von geringen Mengen Natrium und Kalium von großen Mengen Lithium einerseits und die möglichst quantitative Gewinnung des Lithiums in reiner Form ohne Anwendung von Komplexbildungsmitteln andererseits zu erreichen.

Aus diesen Gründen kam einerseits das bereits von Wickbold angewendete Verfahren der chromatographischen Trennung in einer Säule, in der sich der Kationenaustauscher in der Wasserstoff-Ionenform befindet, in Frage und andererseits das sogenannte Verdrängungsverfahren, das mit den gleichen Säulendimensionen arbeitet, den Kationenaustauscher jedoch in der Lithium-Ionenform benutzt.

Als Austauscherkörnungen, von deren Größe die Selektivität einer Austauschersäule sehr stark abhängt, wandten wir solche von 0,20—0,30 und 0,08—0,15 mm an.

Die Länge der Austauschersäulen betrug im allgemeinen 1000 mm bei einem inneren Säulendurchmesser von 10 mm. Um den Einfluß des Säulenquerschnitts

* Die Verwendung dieses Wofatits zu dem vorliegenden Problem der Alkalitrennung verdanken wir einem Hinweis der Farbenfabrik Wolfen.

auf die Elutionskurven studieren zu können, kamen in einigen Fällen Säulen mit 1000 mm Länge und 40 mm Durchmesser zur Anwendung.

Die Fließgeschwindigkeit bei den kleinen Säulen betrug im allgemeinen 5 ml/min.

Die Konzentration der einzelnen Elemente in der ausfließenden Lösung wurde mit Hilfe des Zeißschen Flammenphotometers bestimmt. Gegenüber der von WICKBOLD verwendeten Leitfähigkeitsmessung, die nur die Gesamtsalzkonzentration angibt, hat die Flammenphotometrie den Vorteil, den Gehalt an jedem einzelnen in der Lösung vorhandenen Salz zu liefern.

Das Probevolumen wurde für alle Versuche auf 50,0 ml festgelegt.

Nachdem die Kationenaustauscher mit 2 n Salzsäure in die Wasserstoff-Ionenform gebracht, die ausfließende Lösung auf Alkalifreiheit geprüft worden war, wurde die Säure aus der Säule herausgespült und die jeweilige Einwaage in den oberen Teil der Austauschersäule gebracht. Nach Beendigung der Beladung des Austauschers mit der Probe begann die „Entwicklung" mit 0,1 n Salzsäure, wobei je 50,0 ml der ausfließenden Lösung untersucht wurden.

3. Versuche mit Wofatit KPS 200 in der Wasserstoff-Ionenform.

Nach der beschriebenen Verfahrensweise wurden zunächst Trennversuche mit dem Wofatit KPS 200 durchgeführt. Abb. 1 zeigt bei einer

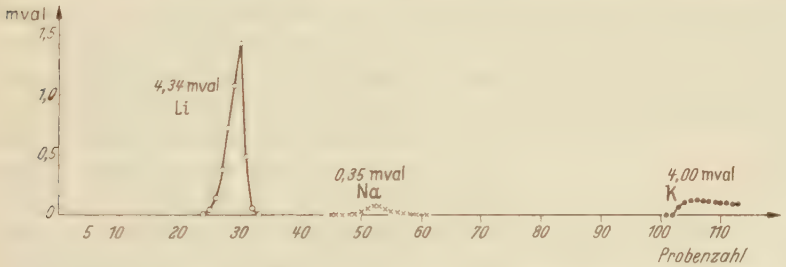


Abb. 1. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen mit Wofatit KPS 200. Sehr guter Trenneffekt.

Einwaage von 8,69 mval die Trennung von 4,34 mval Lithium, 0,35 mval Natrium und 4,00 mval Kalium. Man erkennt, daß, obwohl nach der gleichen Methode wie von WICKBOLD gearbeitet wurde, die Trennung mit Wofatit KPS 200 wesentlich besser als mit Wofatit KS verläuft. Selbst die Erhöhung der Einwaage auf 17,6 mval brachte noch einen ausgezeichneten Trenneffekt der drei Elemente. Die Körnung betrug für den in Abb. 1 wiedergegebenen Versuch 0,08—0,15 mm — über die hierbei nötige Anwendung von Vakuum am unteren Teil der Säule siehe unten — und in dem mit der doppelten Einwaage 0,20—0,30 mm.

Bei Verwendung des Säulendurchmessers von 10 mm waren zwischen der letzten lithiumführenden und der ersten natriumführenden Probe 11 Proben von je 50 ml frei von den beiden Ionenarten. 38 × 50 ml liefen als reine Salzsäure zwischen den letzten Natrium- und den ersten Kalium-Ionen aus der Säule aus. Selbst Versuche, die bei einem mval-Verhältnis zwischen den Alkalielementen von 1 durchgeführt wurden,

brachten eine sehr gute Trennung mit dem verwendeten Wofatit. Abb. 2 gibt hierfür ein Beispiel. Man erkennt, daß bei einer Gesamteinwaage von 19,89 mval die Trennung von 6,43 mval Lithium, 6,62 mval Natrium und 6,84 mval Kalium einwandfrei mit sehr gutem Trenneffekt vonstatten gegangen ist. Selbst eine Erhöhung der Gesamteinwaage auf 35 mval änderte nichts an den erreichten guten Trennergebnissen.

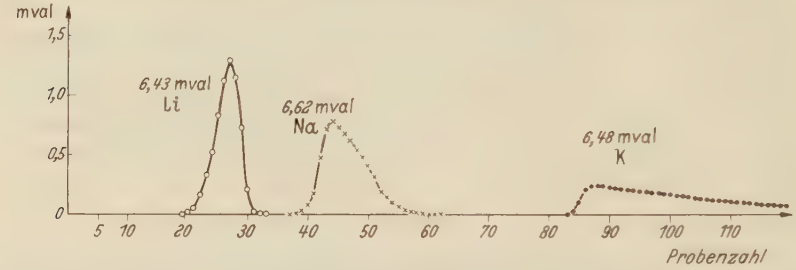


Abb. 2. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen mit Wofatit KPS 200, mval-Verhältnis etwa 1. Sehr guter Trenneffekt.

Unter Berücksichtigung der heute mit den zur Verfügung stehenden Ionenaustauschern zu erreichenden Trenneffekte zwischen Elementen einer Gruppe des Periodischen Systems ohne Anwendung von Komplexbildungsmitteln sind die mit Wofatit KPS 200 bei der Auftrennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen enthaltenden Mischungen erhaltenen Ergebnisse als ideal zu bezeichnen. In den seltensten Fällen wird dem Analytiker für eine angestrebte Trennung ein so gut geeigneter Ionenaustauscher zur Verfügung stehen. Es soll deshalb im folgenden gezeigt werden, wie man auch durch die Wahl besonderer Versuchsbedingungen — wie Körnung des Austauschers, Säulendurchmesser, Probevolumen und Arbeitsverfahren — mit einem weniger selektiven Austauscher noch gute Trenneffekte erzielen kann. Für größere Versuche standen uns nicht genügende Mengen Wofatit KPS 200 zur Verfügung. Wir waren deshalb gezwungen, auf den Wofatit F zurückzugreifen. Diese Versuche werden im folgenden kurz beschrieben.

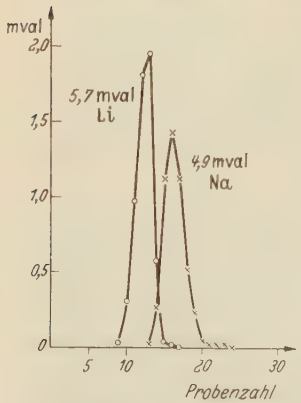


Abb. 3. Trennung von Lithium- und Natrium-Ionen mit Wofatit F. Ungenügender Trenneffekt infolge Überschneidung der Elutionskurven.

4. Versuche mit dem Wofatit F in der Wasserstoff-Ionenform.

Nach derselben Verfahrensweise wie bei Wofatit KPS 200 wurde mit dem Wofatit F eine Trennung der Alkalien versucht. Die Abb. 3 und 4 zeigen jedoch, daß bei den entsprechenden Gemischen vor allem die

Auftrennung zwischen Lithium und Natrium vollkommen unbefriedigend war.

Durch Herabsetzung der Austauschkörnung auf 0,08—0,15 mm gelang es jedoch, auch beim Wofatit F einen befriedigenden Trenneffekt zwischen Lithium und Natrium zu erreichen. Der Erfolg wird in Abb. 5 wiedergegeben. Durch die dichtere Packung des Austauschers konnte nicht mehr unter den bisherigen Bedingungen die Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min erreicht werden. Mit Hilfe eines Vakuumvorstoßes wurde deshalb an das untere Säulenende unter Benutzung einer Wasserstrahlpumpe ein so großes Vakuum angelegt, daß die Lösung trotz Verkleinerung der Körnung wie bisher mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min aus der Säule austrat. Der Einfluß der Herabsetzung der Säurekonzentration und die Vergrößerung des Säulenquerschnitts soll hier nicht näher diskutiert werden.

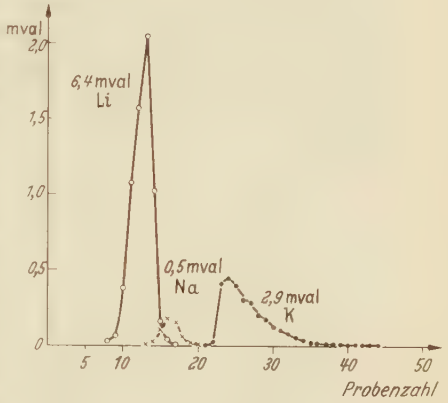


Abb. 4. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen mit Wofatit F. Ungenügender Trenneffekt zwischen Lithium- und Natrium-Ionen.

Erfolg brachte weiterhin auch ein Verfahren, bei dem eine Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen enthaltende Lösung über den mit reinem Lithiumsalz beladenen Wofatit gegeben wurde. Nach Verdrängung des Wassers in der Säule treten die Lithium-Ionen ungehindert aus der Säule aus, während auf Grund der Affinitätsunterschiede die Natrium- und Kalium-Ionen der Lösung unter Verdrängung des Lithiums vom Austauscher sich an diesen binden. Die auf diese Weise durchgeführten Versuche zeigten sowohl mit den beiden oben angeführten Körnungen als auch in den beiden Säulentypen mit 10 bzw. 40 mm Durchmesser gute Ergebnisse. Abb. 6 (S. 6) gibt den Verlauf eines solchen Verfahrens in dem großen Säulentyp wieder. Aus einer Lösung von 5 g/l Gesamtkonzentration konnten auf diese Weise 1908,1 mval natrium- und kaliumfreies Lithium in Form von Lithiumchlorid gewonnen werden.

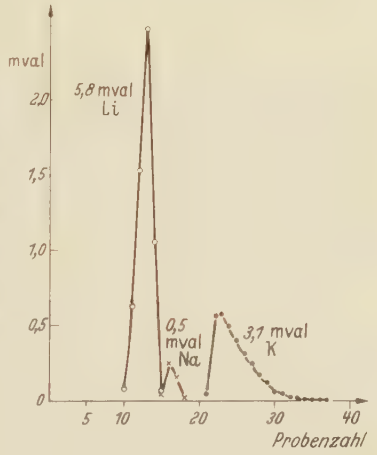


Abb. 5. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen mit Wofatit F bei einer Körnung von 0,08—0,15 mm.

5. Versuchsergebnisse.

Der Wofatit KPS 200 eignet sich, wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, für das vorliegende Problem der quantitativen Trennung von Lithium, Natrium und Kalium sehr gut. Je nach Anwendung der beiden Austauscherkörnungen treten zwischen den zu trennenden Lithium- und Natrium-Ionen 7 bzw. 11 alkali-ionenfreie Proben auf. Der Abstand zwischen Natrium und Kalium ist ebenfalls wesentlich größer als bei Verwendung des Wofatits F. Selbst bei einem mval-Verhältnis von 1 werden sowohl bei Anwendung der Körnung 0,08—0,15 mm

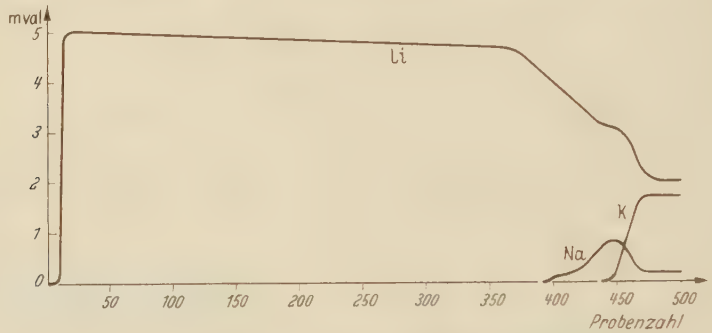


Abb. 6. Trennung von Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen mit Wofatit F in der Lithium-Ionenform.

als auch von 0,20—0,30 mm einwandfreie Trennungen zwischen Lithium- und Natrium-Ionen erreicht. Erwähnt werden muß ferner, daß die Einwaage — auch infolge der größeren Kapazität — bis auf das Dreieinhalbfache gegenüber den von Wickbold angewendeten Mengen vergrößert werden konnte. Zugleich ist aber der erreichte Trenneffekt noch wesentlich besser als bei den von Wickbold mit den Wofatiten K und KS erzielten Ergebnissen.

Die gute Selektivität des Wofatits KPS 200 gegenüber den drei untersuchten Alkali-Ionen gestattet es, nicht nur Natrium- und Kaliumsalze aus Lithiumsalzen zu entfernen, sondern auch quantitative Analysen von Alkalimischungen durchzuführen. Hierzu wird im folgenden die Arbeitsvorschrift gegeben.

Für den Umsatz von größeren Salzmengen steht nur Wofatit F zur Verfügung, da Wofatit KPS 200 nur in kleinen Mengen vom Lieferwerk abgegeben wird. Nach den oben beschriebenen Versuchen kann Wofatit F durchaus befriedigend unter bestimmten Bedingungen auf das vorliegende Problem angewendet werden.

Als bestimmte Bedingungen sind hier die Anwendung einer geringen Austauscherkörnung von 0.08—0,15 mm und die Vergrößerung des Säulenquerschnitts — verbunden mit gleichzeitiger relativer Verkleine-

rung des Probevolumens — zu nennen. Die erreichte Trennung zwischen Lithium und Natrium kann noch als 100%ig bezeichnet werden, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die beiden Elutionskurven sich praktisch berühren.

Bei Verwendung des Wofatits F in der Lithium-Ionenform wird ein kontinuierliches Arbeiten möglich, das sich wiederum für die Verarbeitung größerer Salzmengen eignet. Die im Lithiumsalz vorhandenen Natrium- und Kaliumsalzbeimengungen werden quantitativ in reines Lithiumsalz umgesetzt. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist der Wegfall der Salzsäure.

6. Arbeitsvorschrift für Anwendung auf die Analyse der Alkalien.

Etwa 150 ml Wofatit KPS 200 werden in einem Becherglas mit Wasser übergossen und mehrere Stunden zum Quellen stehen gelassen. Der gequollene Austauscher wird aufgerieben und eine Fraktion von 0,20—0,30 mm oder 0,08 bis 0,15 mm ausgesiebt. Die einheitliche Körnung wird in ein Glasrohr von etwa 1200 mm Länge und 10 mm Durchmesser luftfrei eingefüllt. Mit Hilfe eines Glashahnes oder einer Schlauchklemme wird am unteren Ende der Säule die Fließgeschwindigkeit von 3—5 ml/min eingestellt und die Säule sodann wieder mit einem zweiten Hahn oder einer zweiten Schlauchklemme verschlossen. Das zu trennende Salzgemisch, das eine Gesamt-mval Menge von 35 nicht wesentlich überschreiten soll, wird in Wasser gelöst und in den oberen Teil der Säule gebracht. Durch Öffnen des Verschlusses läuft die Lösung mit der vorher eingestellten Fließgeschwindigkeit in den oberen Teil des Austauschers hinein, wobei sämtliche Alkali-Ionen vom Austauscher adsorbiert werden. Nach dem Herauswaschen der dabei frei gewordenen Säure läßt man das Wasser bis zur Wofatitoberfläche absinken und beginnt dann das Eluieren mit 0,1 n Salzsäure.

Durch den ersten Versuch soll die aufgestellte Säule zunächst geeicht werden. Dazu müssen analytisch (Flammenfärbung) der Beginn und das Ende des Lithium-, der Beginn und das Ende des Natrium- und der Beginn des Kaliumaustrittes festgestellt werden. Die jeweiligen ml werden notiert. Sodann verfährt man folgendermaßen für eine Lithium-, Natrium- und Kaliumbestimmung:

Die aus der Säule ausfließende Lösung wird ab 100 ml vor dem Lithiumaustritt bis 100 ml nach dem Lithiumaustritt quantitativ in einem Maßkolben aufgefangen. Desgleichen beginnt man 100 ml vor dem Natriumaustritt bis 100 ml nach dem Natriumaustritt mit dem Auffangen der natriumhaltigen Fraktion. Sodann gibt man über die Säule n Salzsäure und löst damit das gesamte Kalium in kurzer Zeit von dem Wofatit. Von Beginn der Verwendung der stärkeren Säure wird das Eluat zur weiteren Kaliumbestimmung quantitativ aufgefangen. Alle anderen Zwischenfraktionen können verworfen werden. Die Maßkolben werden mit Wasser aufgefüllt. Die quantitative Bestimmung der getrennten Elemente kann entweder durch Eindampfen oder mit Hilfe eines Flammenphotometers durchgeführt werden.

Soll nur das Lithium einerseits und die Summe Natrium und Kalium andererseits bestimmt werden, so kann mit der Verwendung von n Salzsäure bereits nach Beendigung des Lithiumaustritts begonnen werden. Es wird dann das Natrium und das Kalium zusammen aus der Säule herausgelöst.

Nach Beendigung der Trennung wird die Eluiersäure mit Wasser herausgewaschen und die Säule steht sofort zu einer neuen Verwendung zur Verfügung.

Die Anwendung dieses Analysenverfahrens lohnt sich beim Anfall einer großen Anzahl von Serienbestimmungen der 3 hier erwähnten

Alkali-Ionen vor allem, wenn die gravimetrische Bestimmung durch ungünstige Konzentrationsverhältnisse der 3 Elemente untereinander schwierig und ungenau wird. Der Einsatz des Flammenphotometers allein zur quantitativen Bestimmung der Alkali-Ionen erfordert für genaue Resultate wegen der gegenseitigen Beeinflussung in der Anregung stets die Herstellung von „Rahmenlösungen". Weichen die zur Serienbestimmung gelangenden Alkali-Ionengemische unregelmäßig in den Konzentrationsverhältnissen untereinander ab, so ist für die flammenphotometrische Analyse die Herstellung einer großen Zahl von Rahmenlösungen notwendig. In diesem Falle scheint uns die Anwendung von Ionenaustauschern zur Auftrennung des Gemisches vorteilhafter zu sein.

Zusammenfassung.

Die Wofatite KPS 200 und F wurden auf ihre Eignung zur Alkalitrennung untersucht. Das KPS 200 kann wegen seiner größeren Selektivität gegenüber den Alkalien für Versuche im Laboratoriumsmaßstab empfohlen werden. Auf Grund der günstigen Lage der Elutionskurven lassen sich quantitative Trennungen von Lithium-, Natrium und Kalium-Ionen durchführen, die Serienbestimmungen dieser 3 Ionenarten gestatten. Eine Arbeitsvorschrift hierfür wurde angegeben. Das Wofatit F ist nur unter besonderen Bedingungen für quantitative Trennungen zwischen Lithium- und Natrium-Ionen geeignet. Durch Anlegen von Vakuum am unteren Teil der Austauschersäulen gelang es, bei gleicher Säulenlänge noch geringere Körnungen als 0,15 mm zu verwenden, so daß die selektive Wirkung einer Wofatit F-Säule befriedigend anstieg.

Literatur.

[1] Buser, W.: Helv. chim. Acta **34**, 1635 (1951); vgl. diese Z. **136**, 137 (1952). — [2] Cohn, W. E., and H. W. Kohn: J. Amer. chem. Soc. **70**, 1986 (1948). — [3] Miller, H. S., and G. E. Kline: J. Amer. chem. Soc. **73**, 2741 (1951). — [4] Wickbold, R.: Diese Z. **132**, 241, 321, 401 (1951).

Dr. D. Jentzsch, Dresden A 53, Mendelssohn-Allee 26.

Aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle, Abteilung für physikalische und analytische Chemie, Freiberg (Sachsen).

Quantitative Analyse auf Indium.

Von

D. Jentzsch, I. Frotscher, G. Schwerdtfeger und G. Sarfert.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 14. August 1954.)

1. Einleitung.

Das Interesse für sogenannte „Spurenelemente" — Elemente, die keine lokalisierten geologischen Vorkommen besitzen — hat in den letzten Jahren sehr zugenommen. Zu diesen Elementen gehört auch das

Indium. Im Zuge der Bemühungen, aus Natur- oder metallurgischen Produkten Indium darzustellen, muß der Analytiker Methoden schaffen, die dieses neben zahlreichen anderen im großen Überschuß vorliegenden Elementen quantitativ zu bestimmen gestatten. Es wird im folgenden ein Verfahren beschrieben, nach dem Indium neben Aluminium, Arsen, Blei, Eisen, Gallium, Germanium, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Silber, Wismut, Zinn und Zink quantitativ bestimmt werden kann. Auf Grund der angewendeten Arbeitsweise eignet sich die Methode auch zur Verwendung bei Serienbestimmungen.

2. *Literaturübersicht.*

Für die Bestimmung von Indium in Erzen und Zwischenprodukten sind bereits Methoden bekannt. So empfiehlt H. Blumenthal[2] nach dem Säureaufschluß das Mitreißen von Indium durch ausfallendes Manganhydroxyd. Nach dem Lösen des Niederschlages werden mit Schwefelwasserstoff die Metalle der II. Gruppe abgetrennt, schließlich Indium mit der III. Gruppe gefällt, die Trennung vom Eisen und Aluminium mit Hilfe von Sulfosalicylsäure durchgeführt und das auf diese Weise isolierte Indium nach einer bekannten gravimetrischen oder polarographischen Methode[1] bestimmt. F. Ensslin[5] umgeht die Manganhydroxydfällung, verfährt sonst im wesentlichen wie Blumenthal.

Die beiden genannten Methoden haben den Nachteil, daß sie bei geringen Indiumgehalten ziemlich große Fehler ergeben. Das hat seinen Grund darin, daß durch Schwefelwasserstoffällung versucht wird, die Trennung von Indium von den Metallen der II. Gruppe durchzuführen. Obwohl das Indium nicht selbst mit als Sulfid unter den angegebenen Bedingungen fällt, wird es zu einem beträchtlichen Teil von anderen Sulfiden mitgerissen. Auf diese Tatsache macht bereits E. B. Sandell[13] aufmerksam.

Die Anwendung von o-Oxychinolin wurde von W. Geilmann u. F. W. Wrigge[6] auch für kleine Mengen empfohlen, die Methode auf das oben genannte Elementgemisch direkt anzuwenden, war infolge der vielen Bildungsmöglichkeiten von Metalloxychinolatkomplexen nicht möglich. G. L. Royer[12] beschreibt eine Mikromethode mit der elektrolytischen Abscheidung des Metalls an besonderen Platinelektroden. Auch dieses Verfahren bot bei den vorliegenden Verhältnissen keine befriedigende Aussicht auf Erfolg.

Andere Trennverfahren, die sich auf ein dem unseren ähnliches Elementgemisch beziehen — und die sich auch bei Schwankungen der relativen Konzentration der Elemente untereinander ohne Änderung anwenden lassen —, sind uns nicht bekannt geworden.

Für die qantitative Bestimmung des ganz oder teilweise isolierten Indiums liegen eine ganze Reihe von gravimetrischen[1], volumetrischen[4],

spektrographischen[12], polarographischen[10, 11], fluorimetrischen[3] und colorimetrischen[13] Methoden vor.

3. Trennungsgang.

Die bisher aus der Literatur bekannten Verfahren lieferten für unsere Aufgabe unbefriedigende Ergebnisse. Es gelang uns aber, einen neuen Trennungsgang zu erarbeiten. Dabei wurde die schwierige und immer zu Fehlern führende Schwefelwasserstoffällung vermieden, das Indium mit den Elementen der III. Gruppe als Hydroxyd ausgefällt und von relativ hohen Eisen- und Aluminiumüberschüssen ohne großen Arbeitsaufwand und ohne Verwendung von Sulfosalicylsäure abgetrennt. Die quantitative Endbestimmung erfolgte auf polarographischem Wege nach Rienäcker u. Hoschek[11].

Aufschluß der Probe.

Die mit wenig Wasser aufgeschlämmte Substanz wird mit Königswasser übergossen und nach Aufhören der ersten heftigen Stickoxydentwicklung auf dem Sandbad so lange vorsichtig gekocht, bis diese ganz aufhört. Nun gibt man konzentrierte Schwefelsäure zu, wodurch das gesamte Blei in Bleisulfat übergeführt und ausgefällt wird. Bei dem hierzu üblichen Eindampfen muß sehr vorsichtig vorgegangen werden, da bei zu großem Einengen beträchtliche Indiummengen mit dem Bleisulfat zusammen ausfallen. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Im Rückstand bleiben dabei Blei, Silber, Wismut und Teile des Eisens, Zinns, Germaniums und Galliums.

Gruppentrennung.

Das Filtrat wird mit Wasserstoffperoxyd versetzt, aufgekocht und der Überschuß des Oxydationsmittels verkocht. Beim Einleiten von Ammoniakgas — bis zur Auflösung des zunächst ausfallenden Zinkhydroxydes — fallen Eisen, Aluminium, Mangan, Zinn und Indium in Form von Hydroxyden. Mitgerissene Teile von Zink, Cadmium oder Kupfer werden durch Umfällen aus dem Niederschlag der Ammoniakfällung entfernt, während mitgerissene Arsenspuren nicht stören.

Polarographische Bestimmung neben den Elementen der III. Gruppe.

Beim Auflösen des Hydroxydniederschlages in Salzsäure oder Weinsäure entsteht eine Lösung, die hauptsächlich Eisen, Aluminium, Zinn und Indium enthält. Ursprünglich sollte versucht werden, bereits hier das Indium polarographisch zu bestimmen. Die notwendige Reduktion der großen Mengen Eisen (III)-Ionen zu Eisen (II)-Ionen macht jedoch große Schwierigkeiten. Hinzu kommt, daß durch das reduzierende Milieu auch das Zinn in der Lösung in Zinn(II)-Ionen übergehen kann, deren Halbstufenpotential mit dem des Indiums zusammenfällt. Eine gleich-

zeitige Reduktion des Eisens in den zweiwertigen Zustand und Überführung des Zinns in die nichtstörende vierwertige Form unter Berücksichtigung nachfolgender polarographischer Aufnahme bedeutet chemisch gesehen einen so großen Aufwand, daß eine Abtrennung des Eisenüberschusses das günstigste schien. Die sonst übliche Trennung von Eisen und Indium mit Hilfe von Sulfosalicylsäure und anschließender Schwefelwasserstofffällung des Indiums war uns infolge des großen Verbrauches an komplexbildender Säure zu teuer und zu unbequem. Schließlich hatten wir mit der Verwendung von Ionenaustauschern, die sich auch zu Serienbestimmungen eignen, Erfolg.

Abtrennung von Eisen, Aluminium und Arsen mit einem Ionenaustauscher.

Das Verhalten der Übergangselemente von Mangan bis Zink in stark salzsaurer Lösung gegenüber einem Anionenaustauscher ist von K. A. Kraus u. G. E. Moore[9] erstmalig ausführlich untersucht worden. Auf Grund der Unterschiede in den Adsorptionskoeffizienten führten die Verfasser die Trennung eines gleichteiligen Gemisches durch und wiesen auf die allgemeine Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens hin. Diese Versuche wurden von D. Jentzsch u. I. Frotscher[8] mit dem Wofatit L 150 nachgearbeitet und gleichzeitig auf die Elemente Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Indium, Kalium, Calcium, Magnesium, Natrium und Zinn ausgedehnt.

Diese Versuche hatten infolge Anwendung eines anderen Austauschers etwas andere Ergebnisse als die Versuche von K. A. Kraus u. G. E. Moore. Im wesentlichen wurde folgendes festgestellt: Außer Magnesium, Aluminium, Kalium und Natrium haften alle oben genannten Elemente an einem in Säulenform angeordneten Wofatit L 150 in 12,5 m Salzsäure. Durch stufenweise Erniedrigung der Säurekonzentration gelingt es — bis auf Kobalt und Mangan, die bei uns gleichzeitig aus der Säule austreten —, jeweils ein Element vom Austauscher zu „lösen" und zu isolieren. Auf den allgemeinen Chemismus soll hier nicht näher eingegangen werden (vgl. [8]). Bei der Anwendung auf das vorliegende Problem wurde von uns die Tatsache ausgenützt, daß in 5 m Salzsäure Aluminium, Arsen und Eisen nicht mehr am Wofatit haften, während Indium — und auch Zinn — in dieser Konzentration stark adsorbiert werden. Das Indium kann mit m Salzsäure — natürlich auch mit geringeren Säurekonzentrationen — schnell und mühelos aus der Säule eluiert werden.

Die vorstehende, auch von Kraus u. Moore angewendete Arbeitsweise, zunächst alle Elemente zu adsorbieren und dann nacheinander zu eluieren, war im vorliegenden Fall ungünstig, da die Gesamtadsorption zeitraubend ist und zudem für die Bindung des großen Überschusses an Eisen und Aluminium eine undiskutabel große Menge Austauscher

benötigt. Durch Festlegung bestimmter Arbeitsbedingungen — Säulenquerschnitt, Säulenhöhe, Fließgeschwindigkeit, Lösungsvolumen — ist es gelungen, das sogenannte Durchlaufverfahren zu gebrauchen. Die Eisen, Aluminium, Arsen, Indium und Zinn enthaltende Lösung muß 4—5 m an Salzsäure sein, so daß beim Durchlauf der Lösung — die ein möglichst kleines Volumen haben soll — durch die Säule nur das Indium und Zinn von dem Austauscher adsorbiert werden, während Eisen, Aluminium und Arsen ungehindert die Säule passieren. Nach dem Herauswaschen der letzten Lösungsspuren aus der Wofatitsäule mit 4 m Salzsäure werden Indium und Zinn mit 0,1 m Salzsäure eluiert.

In diese saure Lösung wird Ammoniak eingeleitet, die beiden Elemente fallen als Hydroxyde aus, werden abfiltriert und in Weinsäure gelöst. In der weinsauren Lösung wird nun das Indium neben dem nicht störenden Zinn(IV) polarographisch bestimmt.

Kontrolle des Trennungsganges.

Um sowohl bei der Nacharbeitung der von Blumenthal sowie Ensslin beschriebenen Trennungsgänge als auch bei der Erarbeitung des eigenen Verfahrens stets einen genauen Überblick über den Verbleib des Indiums zu haben, wurden sämtliche Rückstände und Filtrate, Eluate oder Lösungen spektrographisch auf alle Elemente untersucht. Nur dadurch war es möglich, bei der zu bestimmenden geringen Indiumkonzentration schnell einen brauchbaren Weg zu finden.

Tabelle 1. *Übersicht über die spektrographische Kontrolle des Ausgangsmaterials und der Zwischenprodukte.*

Element	Ausgangsmaterial	Aufschluß- u. Sulfatrückstand	Filtrat III. Gruppe	4—5 m HCl nach Wofatit	Eluiersäure 0,01 m	Filtrat-Ausfällung
Ag	·		–			—
Al		·				—
As			( )			
Bi						
Cd						—
Cu				( )		
Fe		( )			·	—
In						—
Mn						
Pb						·
Sn						( )
Zn	+ +	—	– –	—	—	—

In Tab. 1 ist eine solche spektrographische Kontrolle für ein Produkt wiedergegeben. Im einzelnen wurden das Ausgangsmaterial, der gemeinsam anfallende Aufschluß- und Sulfatrückstand, das Filtrat der III. Gruppe, die 4—5 m salzsaure Lösung nach dem Durchlauf durch die

Wofatitsäule, die 0,1 m Eluiersäure — die das Indium vom Wofatit löst — und das Filtrat der letzten Indiumfällung untersucht. Die Plus-Zeichen geben die Anwesenheit des Elementes in dem jeweiligen Produkt an, während die Minus-Zeichen die Abwesenheit dokumentieren. Doppelte Plus-Zeichen weisen auf eine hohe Konzentration hin, eingeklammerte Plus-Zeichen entsprechen Spurenkonzentrationen.

Tab. 2 zeigt im Vergleich mit Tab. 1, daß ein zu langes Eindampfen der schwefelsauren Lösung zu Indiumverlusten führt; zugleich gehen eine Reihe anderer Elemente ebenfalls mit in den Rückstand.

Tabelle 2. *Spektrographische Kontrolle eines Ausgangsmaterials sowie eines Aufschluß- und Sulfatrückstandes bei zu starkem Einengen.*

Element	Ausgangsmaterial	Aufschluß- u. Sulfatrückstand
Ag		
Al		
As		
Bi		
Cd		
Cu		
Fe		
In		
Mn		
Pb		
Sn		
Zn		

In Tab. 3 (S. 14) ist der gesamte Trennungsgang vom Ausgangsmaterial bis zur weinsauren Lösung schematisch aufgezeichnet.

4. Arbeitsvorschrift.

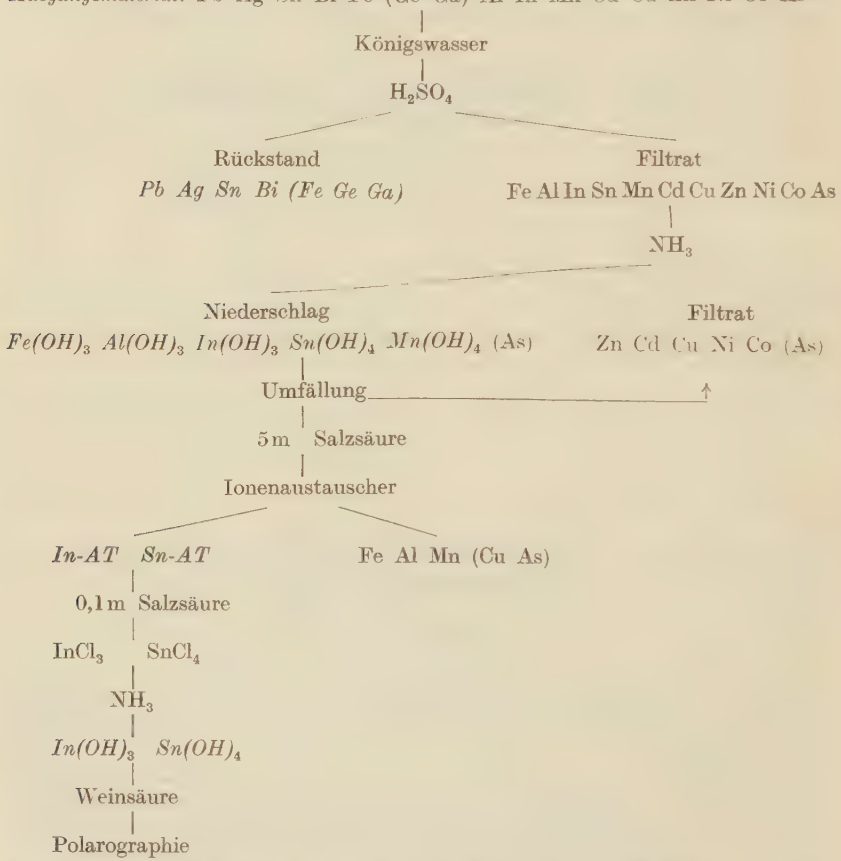
Als *Anionenaustauscher* empfehlen wir Wofatit L 150 (oder einen anderen stark basischen Austauscher mit funktioneller Iminogruppe). Die Körnung muß 0,08—0,15 mm betragen; der Wofatit soll in 5 m Salzsäure vor dem Einfüllen in die Säule gequollen sein.

Geräte. Außer den üblichen Laborgeräten benötigt man eine Glassäule, deren Maße im einzelnen der Abb. 1 (S. 15) zu entnehmen sind. Zu den polarographischen Aufnahmen wurde die von D. Jentzsch[7] entwickelte Tropfelektrode in Verbindung mit einer der üblichen Zellen und einem Heyrovský-Polarographen verwendet.

Ausführung der Analyse. Die fein aufgeriebene Substanz — maximal 10 g — wird mit wenig destilliertem Wasser aufgeschlämmt, portionsweise mit etwa 60 ml Königswasser versetzt, vorsichtig erhitzt und anschließend so lange auf dem Sandbad gekocht, bis die Stickoxydentwicklung beendet ist. Nach Zugabe von etwa 40 ml konz. Schwefelsäure erhitzt man die Probe noch 1 Std mäßig auf dem Sandbad, wobei streng darauf zu achten ist, daß dieser Arbeitsgang nur bis zum beginnenden schwachen Rauchen der Schwefelsäure durchgeführt wird. Man läßt hierauf erkalten, verdünnt mit 250 ml destilliertem Wasser, kocht kurz auf, filtriert nach Wiedererkaltenlassen und wäscht den Rückstand mit schwach schwefel-

saurem Wasser. Die Lösung wird zur Oxydation des Eisens mit Wasserstoffperoxyd versetzt, aufgekocht und das restliche Wasserstoffperoxyd verkocht. In die so behandelte Lösung leitet man unter Rührung und Kühlung vorsichtig Ammoniakgas ein. Sobald sich der Niederschlag von Zinkhydroxyd gelöst hat, wird das Einleiten unterbrochen. Die Hydroxyde werden abgesaugt und ausgewaschen, je nach der vorhandenen Kupfermenge 1–2mal umgefällt, bis die blaue Farbe des Kupferkomplexes nicht mehr im Filtrat auftritt. Die Hydroxyde werden nun in möglichst

Tabelle 3. *Schematische Übersicht über den angewendeten Trennungsgang.*



wenig 5 m Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 60 ml/Std über die Wofatitsäule gegeben. Sind die letzten Reste der Lösung in das Wofatit eingedrungen, wird mit 4 m Salzsäure solange nachgewaschen, bis in der ausfließenden Säure keine Eisen(III)-Ionen mehr nachzuweisen sind. Nun beginnt mit 0,1 m Salzsäure die Elution des Indiums und Zinns. Da man hierbei — infolge der geringen Konzentration — auf eine Anreicherung des Indiums bedacht sein muß, empfiehlt es sich, eine kleinere Fließgeschwindigkeit von etwa 30—40 ml/Std einzustellen. Nach 100 ml ist dann im allgemeinen das gesamte Indium eluiert. Für Serienbestimmungen bietet ein Volumen von 120—140 ml eine sehr gute Sicherheit.

In die von sämtlichen Überschuß-Ionen mit Ausnahme von Zinn befreite salzsaure Lösung wird bis zu einem geringen Überschuß Ammoniakgas eingeleitet, wobei Indiumhydroxyd und Zinnhydroxyd ausfallen. Die Lösung wird etwa 30 min gekocht, wobei das voluminöse Hydroxyd in eine körnige, wasserärmere Modifikation übergeht, welche sich gut abfiltrieren läßt. Außerdem wird dadurch die quantitative Abscheidung des Indiums gewährleistet. Der abfiltrierte, ausgewaschene Hydroxydniederschlag wird in 10—20%iger Weinsäure gelöst. In dieser Lösung wird das Indium bei einem Halbstufenpotential von — 0,63 V polarographisch bestimmt, wobei die in der Lösung mit vorhandenen Zinn(IV)-Ionen nicht stören.

Ergänzungen. Es mag verwunderlich erscheinen, daß für die Adsorption geringer Indiummengen soviel Wofatit benötigt wird. Bei Anwendung des Durchlaufverfahrens — Trennung eines Überschusses von einem Spurenelement — bleibt infolge der Beeinflussung der Adsorptionskoeffizienten keine andere Möglichkeit. Für nähere Erläuterungen sei auf unsere andere Arbeit[8] verwiesen.

Es ist bekannt, daß das Volumen eines Kunstharzes (Wofatit) von der Zusammensetzung der umgebenden Lösung abhängt. So beginnt im vorliegenden Fall Wofatit — nachdem es zuvor in 5 m Salzsäure gearbeitet hat — beim Eluieren mit 0,1 m Salzsäure stark zu quellen. Dadurch wird die Fließgeschwindigkeit bei dem gleichen Druck der über der Säule stehenden Flüssigkeit erheblich verringert. Um die störende Verlängerung der Elutionszeit zu vermeiden, kann kurz nach Beginn des Eluierens die in Abb. 1 gezeigte Säule um 180° gedreht werden. Dabei fällt das Wofatit in den Säulenteil mit größerem Querschnitt, nimmt eine kleinere Höhe ein, und die Fließgeschwindigkeit kann durch Regulierung des Abflußhahnes beliebig — auch über 60 ml/Std — eingestellt werden. Zugleich wird die Volumenänderung des Austauschers durch Auflösen der festen Formierung im engen, langen Säulenteil kompensiert. Eine solche Arbeitsweise hat sich gut bewährt (Einzelheiten siehe[8]).

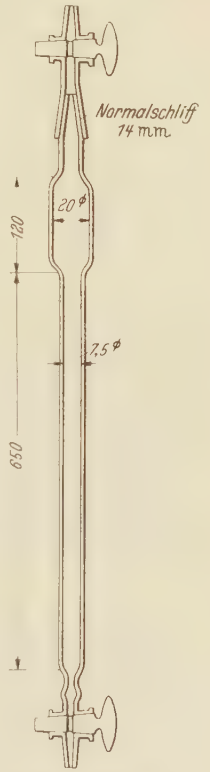


Abb. 1. Skizze des Säulentyps Nr. 2.

5. *Ergebnisse.*

Nach den gegebenen Arbeitsvorschriften sind zahlreiche Produkte quantitativ auf Indium analysiert worden. Als Beleg seien nur einige Ergebnisse in Tab. 4 (S. 16) aufgeführt. Jeder in Prozenten angegebene Indiumwert entspricht einem vollständigen Analysengang und ist gleichzeitig ein Mittelwert aus 2 polarographischen Messungen. Der Indiummittelwert entsteht also aus der Kombination zweier Einzelwerte aus je einem Gang. Unter Berücksichtigung der Größenordnung des Prozentgehaltes sind die relativen Fehler durchaus zufriedenstellend. Die Gehalte an Fremdelementen betrugen im Durchschnitt: 1,91% Al_2O_3, 2,04% Cu, 28,64% Fe, 2,68% SiO_2, 19,40% Zn und 0,03% Sn. Zinn war also in der gleichen Größenordnung zugegen wie Indium, was eine Abtrennung ziemlich unmöglich macht.

Tabelle 4. *Analysenergebnisse.*

Lfd. Nr.	Indiumgehalt in %		Mittel in %	Rel. Fehler in %
	1. Gang	2. Gang		
1	0,060	0,053	0,057	± 6,2
2	0,100	0,105	0,103	± 2,4
3	0,141	0,133	0,137	± 2,9
4	0,028	0,024	0,026	± 7,7
5	0,085	0,077	0,081	± 4,9
6	0,007	0,008	0,0075	± 6,7

6. Zusammenfassung.

Unter Vermeidung einer Schwefelwasserstoffällung, die leicht zu Verlusten durch Mitreißen führen kann, wurde ein Trennungsgang beschrieben, durch den Indium quantitativ von Aluminium, Arsen, Blei, Eisen, Gallium, Germanium, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Silber, Wismut und Zink getrennt und neben Zinn polarographisch bestimmt werden kann. Die schwierige Abtrennung vom Eisenüberschuß erfolgt verlustlos mit Hilfe eines Ionenaustauschers. Die angegebene Arbeitsvorschrift erlaubt die gleichzeitige Verarbeitung von 12—15 Proben von 2 Laboranten, wodurch sich diese Methode auch zur Anwendung zu Serienbestimmungen eignet. Bei einem relativen Fehler von ±8% können Indiumgehalte bis zu 0,005% In herab quantitativ bestimmt werden. Nimmt man einen größeren Fehler in Kauf und verwendet unter Umständen eine höhere Einwaage, so kann die Nachweisgrenze für Indium noch weiter herabgesetzt werden.

Literatur.

[1] Blumenthal, H.: Analyse der Metalle, 2. Band, Betriebsanalysen 1. Teil, S. 346. Berlin: Springer 1953. — [2] Blumenthal, H.: Analyse der Metalle 2. Band, Betriebsanalysen 1. Teil, S. 345. Berlin: Springer 1953. — [3] Bock, R., u. K.-G. Hackstein: Diese Z. **138**, 337 (1953). — [4] Bray, U. B., and H. D. Kirschman: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2739 (1927); vgl. diese Z. **93**, 133 (1933). — [5] Ensslin, F.: Vgl. Blumenthal, H., Analyse der Metalle 2. Band, Betriebsanalysen 1. Teil, S. 346. Berlin: Springer 1953. — [6] Geilmann, W., u. F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 129 (1933); vgl. diese Z. **98**, 430 (1934). — [7] Jentzsch, D.: Chem. Techn. **6**, 221 (1954). — [8] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: Diese Z. **144**, 17 (1954). — [9] Kraus, K. A., and G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953). — [10] Maraghini, M.: Ann. Chimica **41**, 776 (1951); vgl. diese Z. **137**, 438 (1953). — [11] Rienäcker, G., u. E. Hoscheck: Z. anorg. allg. Chem. **268**, 260 (1952). — [12] Royer, G. L.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 439 (1940). — [13] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2. Aufl., S. 356. New York: Interscience Publishers, Inc. 1954.

Dr. D. Jentzsch, Dipl.-Chem., Dresden A 53, Mendelssohn-Allee 26.

Aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle Freiberg/Sachsen,
Abteilung für physikalische und analytische Chemie.

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie.

II. Mitteilung.

Adsorptionsverhalten von Elementen an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung.

Von
D. Jentzsch und I. Frotscher.

(Eingegangen am 23. August 1954.)

1. Einleitung.

Bereits in unserer ersten Mitteilung[2] haben wir auf die Bedeutung der Ionenaustauscher für analytische Probleme hingewiesen. Während wir damals die Anwendung auf ein nur schmales Gebiet, das der drei Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium, beschrieben, wird hier das Verhalten einer Reihe von Elementen in salzsaurer Lösung gegenüber einem stark basischen Anionenaustauscher mit funktioneller Iminogruppe geschildert. Für Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Calcium, Eisen, Indium Kalium, Kobalt, Kupfer, Lithium, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Zink und Zinn haben wir die Adsorptionsfähigkeit an dem uns zur Verfügung stehenden Wofatit L 150 für reine Salzsäurelösungen des jeweiligen Elementes und für Elementgemische geprüft und die bestehenden Unterschiede zu Trennungen ausgenützt. Ferner wurden für Gemische weniger Elemente mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen Verfahren ausgearbeitet, die sich ohne weiteres in der Praxis auf analytische Aufgaben anwenden lassen.

2. Literaturübersicht.

In neuester Zeit haben sich K. A. Kraus und G. E. Moore unter anderem sowohl mit dem Adsorptionsverhalten von Salzsäure an dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1[4], als auch mit dem Adsorptionsverhalten verschiedener Metall-Ionen in salzsaurer Lösung[5 6] beschäftigt.

Dabei wurde[5] das Adsorptionsverhalten von Nickel und Kobalt in 0,5—12 m Salzsäure untersucht. Als Maß der Adsorption wird die Elutionskonstante $E = dA/V$ verwendet, wobei d die Entfernung in Zentimeter bedeutet, die von einer Adsorptionsbande zurückgelegt wird,

wenn V ml Elutionsmittel durch die Säule gelaufen sind. Die Unterschiede der Elutionskonstanten von Kobalt und Nickel sind so groß, daß eine Trennung beider Elemente möglich ist. Die Verf. weisen darauf hin, daß wahrscheinlich eine sehr starke Adsorption in konzentrierter Salzsäure charakteristisch für einfach negativ geladene Komplexe ist, während mehrfach geladene Komplexe verhältnismäßig schwach adsorbiert werden. So ergab sich auch aus Austauscherkapazitätsmessungen, daß das Eisen in Form von $[FeCl_4]^-$-Ionen vorliegen muß, das gleiche scheint für die $[GaCl_4]^-$-Ionen zu gelten, die ähnlich wie die Eisen-Ionen haften sollen. Da Kobalt mit großer Wahrscheinlichkeit als $[CoCl_4]^{2-}$-Ion mit zweifach negativer Ladung vorliegt, bestätigt die geringe Adsorption in starker Salzsäure die oben beschriebene Regel.

Schließlich beschäftigen sich Verf.[5] mit dem Adsorptionsverhalten der 2-wertigen Übergangselemente Mangan bis Zink in salzsaurer Lösung an einem Anionenaustauscher. Es werden die einzelnen Elutionskonstanten bestimmt und, als Beispiel der möglichen Trennungen, die Aufteilung eines gleichteiligen Elementgemisches nach der chromatographischen Methode beschrieben. Auf Grund der verschiedenen Elutionskonstanten werden Betrachtungen über die Komplexstabilität angestellt.

Die Versuchsbedingungen des Dowex-1 mußten von uns zunächst auf den Wofatit L 150 übertragen werden. Sodann stand die Anwendung dieser Trennmöglichkeiten auf Probleme, die in der analytischen Praxis vorliegen, im Vordergrund. Das bedeutete eine Ausdehnung auf weitere Elemente, die insgesamt oben genannt wurden, und Untersuchungen über die Eignung des sogenannten Durchlaufverfahrens, das vor allem bei der Abtrennung von Überschußelementen und Spurenelementen der chromatographischen Methode überlegen ist.

3. Das Verhalten von Metall-Ionen in salzsaurer Lösung.

Voraussetzung für den Erfolg der erstrebten Trennung ist das Reaktionsvermögen zwischen den gelösten Metallen und dem Anionenaustauscher, d. h. die Metalle dürfen nicht als Kationen vorliegen, sondern müssen mit den Chlor-Ionen der Salzsäure ein- oder mehrwertige, negativ geladene Komplexe gebildet haben. Eine solche Komplexbildung ist qualitativ für zahlreiche Elemente bekannt. Im vorliegenden Fall ist jedoch nicht nur die Komplexbildung schlechthin entscheidend, sondern auch der quantitative Charakter der sich bildenden neuen Ionen und der sich einstellenden Komplexgleichgewichte von Bedeutung. Das gilt nämlich deshalb, weil nur Unterschiede in dem quantitativen Aufbau der negativen Chlorokomplexe zweier verschiedener Elemente oder Unterschiede in den Komplexgleichgewichten sich auch im verschiedenen Verhalten zwischen den Komplexen und dem Austauscher äußern. Damit wird also überhaupt erst eine Trennung möglich.

Die Komplexbildung läßt sich durch folgende allgemeine Gleichung darstellen:

$$Me^{(x)}Cl_x + yCl^- \rightleftharpoons [Me^{(x)}Cl_{x+y}]^{y-} \quad . \qquad (1)$$

Für die Stabilität und Bildung der Komplexe ist es dabei nicht gleichgültig, ob die Chlor-Ionen aus Salzsäure oder Lösungen von Metallchloriden, z. B. Alkalichloriden, stammen.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über Hexa-, Tetra- und Trichlorokomplexe der hier verwendeten Elemente. Die eingeklammerten Formeln geben an, daß unter den von uns angewendeten Bedingungen und nach den Beobachtungen von Moore und Kraus[6] der Komplex unwahrscheinlich ist oder daß solche Komplexe bisher wenig bzw. gar nicht bekannt wurden, auf Grund der unten geschilderten Ergebnisse jedoch angenommen werden müssen. Es wurde unterlassen, Formulierungen für die

Tabelle 1. *Zusammenstellung von Chlorokomplexen.*

Element	Hexachloro-Komplex	Tetrachloro-Komplex	Trichloro-Komplex	Hydroniumverbindung der Komplexsäuren
Al	—	—		
Mg	—	—	—	
Alkalien	—	—	–	
As		?	?	
Ca		?	?	
Ni			$NiCl_3$	
Fe^{II}		$(FeCl_4^{2-})$	$(FeCl_3^-)$	
Co^{II}		$CoCl_4^{2}$		
Mn		$(MnCl_4^{2})$	$(MnCl_3)$	
Fe^{III}	$(FeCl_6^{3})$	$FeCl_4^-$	—	$[FeCl_4](H_3O) \cdot H_2O$ gelb
Cu^{II}	—	$CuCl_4^{2}$	$CuCl_3^-$	$[CuCl_3](H_3O) \cdot 2\,H_2O$ rot
Sn^{IV}	$SnCl_6^{2}$	—	—	$[SnCl_6](H_3O)_2 \cdot 4\,H_2O$
In	$InCl_6^{3-}$	$InCl_4$		
Zn		$ZnCl_4^{2-}$	$ZnCl_3^-$	$[ZnCl_3](H_3O) \cdot H_2O$
Cd	$CdCl_6^{4-}$	$CdCl_4^{2-}$	$CdCl_3$	
Pb	$PbCl_6^{4-}$	$PbCl_4^{2-}$	$PbCl_3$	

Elemente Arsen und Calcium zu finden, da gerade für diese beiden Elemente die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt sind. Die teilweise bekannten Hexa- oder Tetrachlorokomplexe des Aluminiums wurden hier ebenfalls nicht aufgeführt, da sie im vorliegenden Fall nicht gebildet werden. Da außer Wasserstoff-Ionen keine weiteren Kationen in der Lösung zur Verfügung stehen, konnten sich — zumindest als Zwischenverbindungen — nur die freien Komplexsäuren bzw. ihre Hydroniumverbindungen bilden. Diese Tatsache klärt bei Betrachtung der Ergebnisse teilweise das Verhalten der Elemente. In der letzten Spalte der Tab. 1 sind hierzu auch in fester Form bekannte Hydroniumverbindungen der freien Halogensäuren aufgeführt[1].

4. Reaktionen zwischen Chlorokomplexen und Anionenaustauscher.

Bis auf die Elemente Aluminium, Magnesium, Lithium, Natrium und Kalium kann man annehmen, daß es für jedes Element eine Säurekonzentration gibt, bei der praktisch das in Gleichung (1) dargestellte Gleichgewicht vollständig nach rechts verschoben ist. In dieser Konzentration wird eine quantitative Adsorption durch den Anionenaustauscher möglich. Für das Verständnis der bei Elementgemischen auftretenden Effekte muß eine zweite Gleichung betrachtet werden. Diese gibt die Reaktion zwischen Komplex und Austauscher in vereinfachter Form wieder:

$$[Me^{(x)}Cl_{x+y}]^{y-} + A^{(y)}Cl_y \rightleftharpoons A^{(y)}[Me^{(x)}Cl_{x+y}]^{(y-)} + yCl^-. \qquad (2)$$

Hinzu kommt eine Reaktion, die die „Affinität" der in Lösung befindlichen Ionen zu den Austauscherplätzen wiedergibt. Hierbei sind vor allem die aus der überschüssigen Salzsäure stammenden Chlor-Ionen mit zu berücksichtigen: (3)

$$A^{(y)}[Me^{(x)}Cl_{x+y}]^{(y-)} + yH^+ + yCl^- \rightleftharpoons A^{(y)}Cl_y + [Me^{(x)}Cl_{x+y}]^{y-} + yH^+.$$

Erwünscht ist unter den Bedingungen der Adsorption ein möglichst quantitativer Verlauf der Gleichung (2) nach rechts und ein solcher der Gleichung (3) nach links. Den Chemismus der beiden Gleichungen faßt man im allgemein unter dem Namen „Adsorptionsfähigkeit" des gelösten Stoffes am Austauscher zusammen. Die von Moore und Kraus[6] benutzte Elutionskonstante stellt dafür ein Maß dar.

Für die unten näher bechriebenen Versuche gilt es nun folgendes zu beachten:

a) Eine Adsorption eines Elementes kann nur erfolgen, wenn dieses mindestens in 12,5 m Salzsäure einen negativ geladenen Chlorokomplex bildet.

b) Eine Trennung von zwei oder mehreren Elementen nach dem hier angewendeten Verfahren ist nur möglich, wenn sich ihre Elutionskonstanten genügend in der Größe unterscheiden. Das gilt besonders dann, wenn die zu trennenden Elemente in einer großen Konzentrationsdifferenz vorliegen.

c) Das Verhalten der einzelnen Elemente in salzsaurer Lösung gegenüber dem Austauscher läßt Schlüsse auf die Komplexstabilität und unter Umständen auf den Komplexaufbau zu. Je höher die Salzsäurekonzentration ist, bei der ein Element vom Austauscher nicht mehr merklich adsorbiert wird, desto weniger stabil ist der entsprechende Chlorokomplex.

d) Für alle am Austauscher in 12,5 m Salzsäure haftenden Elemente gilt die Tatsache, daß ihre Elutionskonstanten bei jeder Säurekonzentration einen endlichen Wert haben; d. h., kein Element sitzt am Austauscher bei irgendeiner Säurekonzentration „absolut fest" oder ist „unbeweglich". Vielmehr gelingt es, praktisch mit jeder Säurekonzentration – wenn auch unter Umständen mit sehr großen Volumina — jedes Element aus der Austauschersäule herauszuspülen, da dem „Reaktionsvermögen" zwischen Komplex und Austauscher das zwischen den überschüssigen Chlor-Ionen und dem Austauscher gegenübersteht. Letzteres ist bei gegebenem Austauscher direkt eine Funktion der Chlor-Ionenkonzentration; ersteres hängt von den jeweiligen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Element-Ionen und erst über die verschiedenen Komplexgleichgewichte von der Komplex- und

indirekt von der Chlor-Ionenkonzentration ab. Diese Tatsache ist ebenfalls für die Trennung von Überschuß- und Spurenelementen von Bedeutung, und zwar sowohl bei Anwendung der chromatographischen Methode als auch bei Gebrauch des von uns zur Trennung vorzugsweise benutzten Durchlaufverfahrens.

5. Das Verhalten der 2-wertigen Übergangselemente Mangan bis Zink am Wofatit L 150.

Für die Elemente Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink mußten die von KRAUS und MOORE[5] gefundenen Ergebnisse auf Wofatit L 150 übertragen werden. Jedes Element wurde in einer Säule für sich behandelt, im übrigen wurde genau so wie von den Verf. verfahren. Tab. 2 gibt eine Übersicht über die Säurekonzentrationen, bei der jedes Element erstmalig nach 20 ml Säure aus der Säule austritt. Die Kreuze stellen eigene, die Punkte amerikanische Messungen dar. Das unterschiedliche Verhalten der Elemente wird beim Wofatit L 150 gegenüber dem Dowex-1 auf einen kleineren Säurekonzentrationsbereich zusammengedrängt.

Tabelle 2.

Übersicht über das Adsorptionsverhalten von Metall-Ionen am Wofatit L 150. Die Kreuze geben eigene Messungen, die Punkte die von KRAUS und MOORE an.

Element	Molarität der Salzsäure									
	12,5	10	7,5	6,5	6	5	4	2,5	0,5	0,005
Ni										
Fe^{II}										
Mn^{II}										
Co^{II}										
Fe^{III}										
Cu^{II}										
Zn										

6. Das Verhalten weiterer Elemente am Wofatit L 150.

Da für uns zunächst die praktische Anwendung der Trennmöglichkeit mit Hilfe des Wofatits L 150 im Vordergrund stand, haben wir die unter 5. beschriebenen Versuche auf die Elemente Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Calcium, Indium, Kalium, Lithium, Magnesium, Natrium und Zinn ausgedehnt. Die Auswahl entspricht den analytischen Anforderungen bei bestimmten Produkten und ist nicht unter komplexchemischen Gesichtspunkten erfolgt. Tab. 3 (S. 22) gibt eine Gesamtübersicht und läßt erkennen, bei welchen Säurekonzentrationen die einzelnen Elemente aus der Säule austreten.

Danach lassen sich die Elemente Aluminium und Magnesium — ebenso die 3 Alkalien, für die das Ergebnis nicht verwunderlich ist — nicht an Wofatit binden. Obwohl die Komplex-Ionen $[AlCl_4]^-$ für Aluminium bekannt sind, kommt es hier in reiner Salzsäure nicht zu ihrer wirk-

samen Bildung. In natriumchloridhaltigen Lösungen erhält man andere Ergebnisse, auf die erst später ausführlich eingegangen werden soll. Ferner ist eine Trennung der Elemente Arsen, Calcium und Nickel, sowie Kobalt und Mangan unter den angewendeten Bedingungen nicht möglich.

Tabelle 3. *Übersicht über das Adsorptionsverhalten von Metall-Ionen am Wofatit L 150.* Die Kreuze geben die jeweilige Säurekonzentration an, bei der das Element eluiert werden kann.

Element	Molarität der Salzsäure									
	12,5	11—10	7,5	6,5	5	4	1,5	1	0,5	0,05	0,005
Al	×										
Mg											
Li											
Na											
K											
As											
Ca											
Ni											
Fe^{II}											
Co											
Mn^{II}											
Fe^{III}											
Cu											
Sn^{IV}											
In											
Zn											
Cd											
Pb											

7. Trennungsmöglichkeiten auf Grund des Verhaltens der Elemente in salzsaurer Lösung am Wofatit L 150.

Tab. 3 läßt bereits Möglichkeiten von Elementtrennungen in salzsaurer Lösung mit Hilfe eines Anionenaustauschers erkennen. Hierauf wird im folgenden kurz eingegangen, während die praktischen Durchführungen gesondert geschildert werden.

Auf die gute Trennung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen weisen bereits Moore und Kraus[6] hin; nach unseren Versuchen können wir dies bestätigen.

Weiterhin spielt für den quantitativen Nachweis von Indiumspuren die Abtrennung dieses Metalls von Aluminium, Eisen und Arsen eine wichtige Rolle. Eine Methode dazu wurde unter den hier beschriebenen Bedingungen von D. Jentzsch und Mitarbeitern[3] entwickelt.

Von analytischem Interesse sind ferner die Trennungen von Aluminium und Eisen, Nickel und Kobalt, Eisen und Zink, Zink und Cadmium, sowie unter Umständen Calcium und Magnesium, die nicht nur

in Verhältnissen 1 : 1 durchführbar sind. Mit diesen Beispielen sind selbstverständlich die Möglichkeiten nicht erschöpft; die erwähnten Systeme wurden von uns nur als erste in Angriff genommen.

8. Versuchsdurchführung.

Säulentypen.

Für die Gewinnung der in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse wurden Säulen nach den von KRAUS und MOORE[5] angegebenen Dimensionen verwendet (Säulentyp 1: Säulendurchmesser 6 mm, Säulenhöhe 260 mm, Glasrohrlänge 520 mm). Für die praktische Durchführung der in Kapitel 7 gegebenen Trennungsmöglichkeiten wurde eine größere Säule[3] benutzt (Säulentyp 2: Säulendurchmesser 7,5 mm, Säulenhöhe 510 mm, Glasrohrlänge 650 mm). Das Verhältnis von Säulenquerschnitt zu Säulenhöhe war bei beiden Typen fast gleich. Der Säulentyp hat am oberen Ende einen weiteren Teil (Durchmesser 20 mm, Länge 120 mm) und ebenfalls einen Hahn. Diese Säule wurde für alle die Versuche verwendet, bei denen zuerst in relativ konzentrierter und dann in verdünnter Salzsäure gearbeitet werden mußte. Näheres hierzu siehe unten.

Austauscher.

Für die beschriebenen Versuche wurde ausschließlich Wofatit L 150 als stark basischer Anionenaustauscher verwendet. Er besitzt eine Kapazität von 10 mval/g und hat eine funktionelle Iminogruppe. Im Säulentyp 1 fand der Wofatit mit einer Körnung von 0,06—0,08, im Säulentyp 2 mit einer Körnung von 0,08—0,15 mm Anwendung.

Verfahrensweisen.

Zur Ermittlung der Säurekonzentration, bei der ein Element aus der Wofatitsäule eluiert werden kann, wurde nur — ebenso wie von KRAUS und MOORE — das chromatographische Verfahren benutzt. Die Chloridverbindung wurde in einem Minimum von 12,5 m Salzsäure gelöst und die wenigen ml Lösung ließ man in den Wofatit eindringen. Nun wurden von jeder Säurekonzentration — wobei die Konzentrationsdifferenz 1 m war — je 20 ml durch die Säule mit einer Fließgeschwindigkeit von 2—3 mm/min gespült. War damit grob die Eluierkonzentration bestimmt, wurde ein zweiter Versuch mit einer Abstufung von 0,5 m durchgeführt.

Auf die gleiche Weise trennten wir im Säulentyp 1 unter Verwendung der von uns gefundenen Eluierkonzentration ein gleichteiliges Gemisch von je 6 mg Nickel, Eisen(III), Mangan(II), Kobalt(II), Kupfer und Zink, wobei die Trennung der einzelnen Elemente — bis auf Kobalt und Mangan, die beide gemeinsam mit 6,5 m Salzsäure austraten — quantitativ war. Hierbei wurde selbstverständlich so verfahren, daß z. B. nach Herauslösen des gesamten Nickels sofort 6,5 m Salzsäure auf die Säule gegeben wurde. Die für die Elution jedes einzelnen Elementes benötigten Säuremengen waren nicht gleich groß; d. h. die einzelnen Komplexe werden vom Austauscher verschieden stark adsorbiert. Für die Trennung von nichtgleichteiligen Gemischen, vor allem bei der Abtrennung eines Spurenelementes von einem oder mehreren Überschußelementen — z. B. Indium von Aluminium und Eisen[3] — ist die genaue Kenntnis der Elutionskonstanten jedes Elementes unumgänglich, um die Arbeitsbedingungen — Säulenlänge, Säulenquerschnitt, Korngröße und Fließgeschwindigkeit — entsprechend wählen zu können. Darüber soll in einer weiteren Mitteilung näher berichtet werden. —

Die Auftrennung eines gleichteiligen Gemisches nach vorliegender Methode wird in der analytischen Praxis kaum in Frage kommen. Bei Abtrennung eines oder

zumindest weniger Elemente geringerer Konzentration von einer Reihe Überschußelemente ist das chromatographische Verfahren nicht nur zeitraubend, sondern häufig überhaupt nicht anwendbar. Desgleichen wird die Anreicherungsmöglichkeit von Spurenelementen, die im Prinzip ohne weiteres mit Austauschern durchführbar ist, auf diese Art unmöglich. Wir haben deshalb – wie bereits in [2] und in [3] beschrieben – auch das Durchlaufverfahren für die Elementtrennungen angewendet. Es wurde dabei, z. B. zur Trennung von Nickel und Kobalt, folgendermaßen vorgegangen:

Die beide Elemente in Form ihrer Chloride enthaltende Ausgangslösung wird 10 m an Salzsäure gemacht und die Lösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 60 ml/min über den Säulentyp 2 gegeben. Dabei wird das Nickel nicht erst — vgl. Tab. 2 — vom Austauscher gebunden, sondern läuft sofort aus. Nach Durchlauf der gesamten Lösung wird zur Entfernung letzter Lösungsmengen mit 10 m Salzsäure nachgespült, bis durch Tüpfelreaktionen kein Nickel mehr im Eluat nachgewiesen werden kann. Nun wird das Kobalt mit 6,5 m Salzsäure — sind keine stabileren Komplexe in der Säule gebunden, wird praktischerweise eine niedere Säurekonzentration verwendet — aus der Säule eluiert. — Zu diesem Verfahren wird ein Minimum an Zeit gebraucht und zugleich ist jede Anreicherung der in geringer Konzentration vorliegenden Elemente möglich.

Dieses Durchlaufverfahren ist nicht ohne weiteres auf jedes Elementgemisch beliebiger Konzentrationsverhältnisse wegen der Bedeutung des relativen Verhältnisses der Elutionskonstanten anwendbar. Auch hierauf wird später ausführlich eingegangen.

Zusammenfassung.

Es wurde das Adsorptionsverhalten der Elemente Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Calcium, Eisen, Indium, Kupfer, Kobalt, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Zinn und Zink am Wofatit L 150 beschrieben. Auf Grund der Adsorptionsunterschiede in Lösungen verschiedener Salzsäurekonzentrationen werden Trennungsmöglichkeiten aufgezeigt, deren Belegzahlen in einer weiteren Mitteilung im einzelnen beschrieben werden sollen. Außerdem werden die Vorteile des Durchlaufverfahrens gegenüber der chromatographischen Methode — vor allem bei Abtrennungen von Spurenelementen — hervorgehoben. Ferner wird die Bedeutung der Elutionskonstanten der einzelnen Elemente für die Voraussage von Trenneffekten und der Wahl der Arbeitsbedingungen geschildert.

Ziel dieser und weiterer Arbeiten ist es, einfache anorganische Komplexbildungsmittel für die Trennung von Elementgemischen heranzuziehen, sowie die Komplexbildung von Metall-Ionen in sauren oder salzhaltigen Lösungen zu studieren. Auf dem Gebiete der Spurenelemente sollen dabei mit Hilfe von Ionenaustauschern Trennungen ohne Bildung von Niederschlägen erreicht werden.

Für die sorgfältige Durchführung der Versuche sind wir Herrn Walter Kretzschmar zu Dank verpflichtet.

Literatur.

[1] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre, S. 112, 113. Leipzig: S. Hirzel 1950. — [2] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 1 (1954). — [3] Jentzsch, D., I. Frotscher, G. Schwerdtfeger u. G. Sarfert: diese Z. **144**, 8 (1954). [4] Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1457 (1953). [5] Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75** 1460 (1953). — [6] Moore, G. E., u. K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **74**, 843 (1952).

Dr. D. Jentzsch, Dresden A 53, Mendelssohn-Allee 26.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

Trennung des Eisens von Cer durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von

Hermann Specker und Mathilde Kuchtner.

(Eingegangen am 18. September 1954.)

Die Trennung schwer trennbarer Kationen durch Verteilen ist von W. Fischer[1] erstmals bei den seltenen Erden mit großem Erfolg durchgeführt worden. Die Methode der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln ist wegen ihres geringen Aufwandes an Zeit und Material und durch Ausschalten nicht reproduzierbarer Adsorptionseffekte den Fällungstrennungen überlegen. Besonders günstig sind dann die Verhältnisse, wenn der eine Partner in einer Phase praktisch unlöslich, der andere in dieser Phase sehr gut löslich ist.

Wie wir früher mitteilten[3], ist der Verteilungskoeffizient von Eisen(III)-thiocyanatkomplexen zwischen Diäthyläther + Tetrahydrofuran und salzsaurer Lösung besonders günstig ($> 10^2$). Durch 2—3maliges Ausschütteln läßt sich das Eisen quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernen. Auf diesem Wege kann man Aluminium, Mangan, Nickel, Calcium, Magnesium u. a. Elemente sehr leicht von Eisen abtrennen.

Im Rahmen der Forschungsarbeiten unseres Institutes, die spektrochemische Nachweisbarkeit des Cers zu verbessern, versuchten wir auf diesem Wege Eisen von Cer zu trennen. Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in der Tab. 1 S. 26 zusammengefaßt.

Bei unseren Ausschüttelungen wurden die von W. Fischer[2] angegebenen Vorsichtsmaßregeln besonders berücksichtigt. Ohne diese Maßnahmen sind Verluste von 1—2% nicht zu vermeiden. Bei der Spurenanalyse ist im allgemeinen dieser Fehler nicht schwerwiegend.

Experimentelles.

Die 4 n salzsaure Lösung (etwa 40 ml) wird mit 15 ml einer 50%igen NH_4SCN-Lösung versetzt; dann gibt man unter Kühlung je 30 ml Diäthyläther und Tetrahydrofuran hinzu und schüttelt 1—2 min. Die organische Phase wird verworfen

und die Ausschüttelung noch einmal mit 10 ml NH_4SCN-Lösung und je 20 ml Tetrahydrofuran und Äther wiederholt; dann wird zur Entfernung des in Wasser gelösten Äthers bzw. Tetrahydrofurans noch kurz mit Chloroform nachgeschüttelt.

Tabelle 1. *Ausschüttelung von Eisen(III)-thiocyanat und Abtrennung von Cer.*

Nr.	Vorgelegt (mg) Fe	Ce	HCl Konz.	NH_4SCN Konz.	Extraktionsmittel	Zahl der Extraktionen	Gef. Ce (mg)	Bemerkung
1	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	Äther + Tetrahydrofuran	2	145,64	
2	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	„ „	2	145,66	
3	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	„ „	2	145,64	
4	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	„ „	2	145,69	
5	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	$CHCl_3$ + Tetrahydrofuran	3	145,40	
6	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	„ „	3	146,06	
7	10,0	145,8	~3 n	~2,5 m	CCl_4 + Tetrahydrofuran	3	145,72	
8	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	Äther + Tetrahydrofuran	2	72,78	
9	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	2	72,86	
10	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	2	72,94	
11	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	$CHCl_3$ + Tetrahydrofuran	3	72,62	Spur Fe
12	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	3	72,86	„ „
13	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	3	73,10	„ „
14	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	3	72,78	„ „
15	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	CCl_4 + Tetrahydrofuran	3	72,86	„ „
16	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	3	72,60	„ „
17	100,0	72,9	~3 n	~2,5 m	„ „	3	72,86	„ „
18	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	Äther + Tetrahydrofuran	2	14,41	
19	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	2	14,90	
20	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	2	14,49	
21	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	$CHCl_3$ + Tetrahydrofuran	3	15,14	Spur Fe
22	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	3	15,06	„ „
23	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	3	14,65	„ „
24	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	CCl_4 + Tetrahydrofuran	3	14,73	„ „
25	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	3	15,06	„ „
26	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	3	15,10	„ „
27	100,0	14,8	~3 n	~2,5 m	„ „	3	14,97	„ „

Organische Lösungsmittel, die schwerer sind als Wasser, bieten experimentell Vorteile. Wir führten Versuche mit Tetrahydrofuran – Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff durch. Der Verteilungskoeffizient des Eisen(III)-thiocyanatkomplexes ist aber in diesem Fall nicht ganz so günstig; es waren drei Ausschüttelungsoperationen zur Entfernung des Eisens notwendig. Auch dann blieb das Cer quantitativ in der wäßrigen Phase.

Cer wurde als $Ce(OH)_4$ oder als Cer(III)-oxychinolat gefällt und in beiden Fällen zum CeO_2 verglüht.

Zusammenfassung.

Eisen und Cer lassen sich in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat in salzsaurer Lösung durch Ausschütteln mit Äther – Tetrahydrofuran quantitativ trennen. Die Trennung ist in 8—10 min durchzuführen.

Literatur.

[1] Fischer, W., u. Mitarb.: Angew. Chem. **66**, 317 (1954) (dort umfassende Literaturangaben). – [2] Fischer, W., u. Mitarb.: Angew. Chem. **66**, 165 (1954). – [3] Specker, H., u. H. Hartkamp: diese Z. **140**, 353 (1953).

Privatdozent Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186, Bau I.

Aus dem Institut für Tierernährungslehre an der Landw. Hochschule Hohenheim (Prof. Dr. Dr. W. Wöhlbier).

Die Funktion der Silber-Ionen bei der Oxydation von Chrom(III) zu Chrom(VI) bzw. Mangan(II) zu Mangan(VII) in saurer Lösung mittels Ammoniumpersulfat.

Von

W. Oelschläger.

(Eingegangen am 21. September 1954.)

Den Silber-Ionen wird die Rolle eines Katalysators bei der Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI} bzw. Mn^{II} zu Mn^{VII} in saurer Lösung zugeschrieben. Die Funktion der Ag-Ionen ist aber anderer Art, wie nachfolgende Erwägungen und Versuche zeigen.

Nach Ansäuern von Ammoniumpersulfat, das die für das Wasserstoffperoxyd charakteristische Peroxydgruppe -0-0- hat, entsteht die ziemlich unbeständige Peroxydischwefelsäure, deren Zerfall vor allem in schwefelsaurer Lösung und insbesondere bei höherer Temperatur sehr leicht vonstatten geht[3]. Als Zwischenprodukt entsteht die Peroxymonoschwefelsäure (Carosche Säure)[2], die ihrerseits ebenfalls sehr unbeständig ist und zu Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd weiter hydrolysiert. Das letzte Produkt wird bekanntlich heute aus obiger Säure hergestellt. Entgegen der Mitteilung von Bach[1] kann man Wasserstoffperoxyd auch in dieser Lösung mittels Ti^{IV} sehr leicht nachweisen, wobei die gelb gefärbte Peroxytitansäure selbst in verdünnten Lösungen über eine Stunde beständig ist. Gleichzeitig wird in sehr geringer Menge Ozon frei, bei dessen Zerfall sich als weiteres Produkt Sauerstoff bildet, der außerdem durch gegenseitiges Zersetzen von Wasserstoffperoxyd und Ozon entsteht.

Wird nunmehr Cr^{III} bzw. Mn^{II} mittels Ammoniumpersulfat in saurer Lösung oxydiert, so findet ohne Zugabe von Silber-Ionen keine exakt quantitative Oxydation statt, weil gebildetes Chromat bzw. Permanganat in der sauren Lösung durch vorhandenes Wasserstoffperoxyd wiederum zu Cr^{III} bzw. Mn^{II} reduziert wird. So wurden z. B. bei der Oxydation von 10 μg Cr^{III} mittels Ammoniumpersulfat in 0,2 n schwefelsaurer Lösung

ohne Ag-Ionenzusatz gefunden, daß nach sofortigem Kochen und Anfärben mittels Diphenylcarbazid nur noch 9,6 μg Cr. und nach $^1/_4$-, $^1/_2$- bzw. $2^1/_4$stündiger Wartezeit bis zum Kochen 9,2 μg Cr. 9,0 μg Cr und 6,0 μg Cr nachgewiesen werden konnten. Gibt man jedoch zu der angesäuerten Ammoniumpersulfatlösung Ag-Ionen, so bildet sich sofort ziemlich kräftig Ozon, wodurch Wasserstoffperoxyd bzw. Peroxytitansäure innerhalb weniger Sekunden verschwindet. Aus diesem Grunde wird Reduktion verhindert bzw. quantitative Oxydation herbeigeführt. Hierin liegt die Bedeutung des Ag-Ionenzusatzes. Es handelt sich also nicht um eine katalytische Beeinflussung.

Jedoch sollte die mit Diphenylcarbazid angefärbte Cr^{VI}-Lösung bald gemessen werden, da die Farbe allmählich verblaßt. Nach $2^1/_4$stündiger Wartezeit wurden noch 9,2 μg Cr gefunden.

Literatur.

[1] Bach, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1520 (1901). — [2] Baeyer, A., u. V. Villiger: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 856 (1901). — [3] Elbs, K.: Z. angew. Chem. **10**, 195 (1897).

Dr. W. Oelschläger, Stuttgart-Hohenheim,
Inst. f. Tierernährungslehre an der Landwirtschaftl. Hochschule.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/L.

Ein Beitrag zur Bleibestimmung.

Von
C. Mahr und H. Otterbein.

(Eingegangen am 23. September 1954.)

Wie C. Mahr und Hertha Ohle[1] fanden, läßt sich das Blei aus mineralsaurer, Nitrat-Ionen enthaltender Lösung als Bleithiocarbamidnitrat $Pb(TCA)_6(NO_3)_2$ [TCA = $CS(NH_2)_2$] abscheiden*. Die Fällung ist bemerkenswert selektiv, sie kann sogar in verdünntem Königswasser ausgeführt werden und bietet daher bei der Bleibestimmung in Gegenwart von Zinn und Antimon besondere Vorteile. Sie ist später auch von anderer Seite[5] für Legierungsanalysen vorgeschlagen worden, hat sich aber trotzdem nicht recht eingeführt, weil nach der bisherigen Vorschrift im Anschluß an die erste Abscheidung des Bleis als Thiocarbamidnitrat stets noch eine weitere Fällung mit Chromat, Anthranilsäure oder Pikrolonsäure folgen mußte. Die Entwicklung der komplexometrischen Titrationen hat jedoch inzwischen eine andere Möglichkeit geschaffen.

* Die ursprünglich mit A. Rosenheim und V. J. Meyer[6] als $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11TCA$ angenommene Formel des Niederschlages ist nach R. C. Haworth und F. G. Mann[3] durch die Formulierung $Pb(TCA)_6(NO_3)_2$ zu ersetzen.

Nach H. Flaschka[1] kann das Blei durch Titration mit Äthylendiamintetraacetat rasch und genau bestimmt werden. Es war daher zu versuchen, die zeitraubende gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies nach der Fällung als Thiocarbamidnitrat durch eine maßanalytische Erfassung des erhaltenen Niederschlages zu ersetzen.

Zuerst war allerdings zu klären, ob in der bei der Titration notwendigen alkalischen Lösung nicht bereits eine störende Reaktion zwischen Thiocarbamid und Blei-Ionen eintritt, da in alkalischer Lösung viele Schwermetalle durch Thiocarbamid als Sulfide gefällt werden. Ferner war nicht sicher, ob die Titration in Gegenwart des großen Überschusses an ebenfalls komplexbildendem Thiocarbamid einen genügend scharfen Endpunkt erkennen ließ. Es zeigte sich in der Tat, daß der bei der Titration mit Äthylendiamintetraacetatlösung und Eriochromschwarz T als Indicator in reinen Bleisalzlösungen auftretende Farbumschlag von rötlichviolett nach blau in Gegenwart von Thiocarbamid nicht ganz scharf ist. Man erhält jedoch gute Ergebnisse, wenn man einen Überschuß an Maßlösung zusetzt und diesen mit einer Magnesiumlösung zurücktitriert. Das andere Bedenken erwies sich als gegenstandslos: Alkalische, ammoniumsalzgepufferte und tartrathaltige Bleisalzlösungen zeigen mit Thiocarbamid selbst beim Erwärmen keine störende Fällung.

Mit dem zur Ausfällung notwendigen Zusatz großer Thiocarbamidmengen schleppt man unvermeidlich kleine Mengen verschiedener Fremdmetalle ein, die einen zu hohen Bleiwert hervorrufen. Durch Zusatz von Cyanid kann man jedoch die störenden Fremdmetalle maskieren. Nach H. Flaschka und F. Huditz[2] kann das Blei in cyanidhaltiger Lösung sogar neben einer ganzen Reihe von Metallen unmittelbar mit Komplexon titriert werden. Hierbei ist also die vorhergehende Ausfällung als Thiocarbamidnitrat nicht mehr notwendig. Liegen aber neben dem Blei Metalle vor, die nicht mit Cyanid gegen Komplexon maskiert werden können, wie z. B. Zinn, Antimon, Eisen, Mangan und die Erdalkalien, dann bietet die Abscheidung des Bleies als Thiocarbamidnitrat die Möglichkeit, auch in solchen Fällen die komplexometrische Bestimmung durchzuführen.

Für die Bleibestimmung über das Thiocarbamidnitrat benötigt man:

Thiocarbamid „zur Analyse";

Waschflüssigkeit: Eiskalte n Salpetersäure sättigt man mit TCA, gibt Bleisalzlösung bis zur beginnenden Fällung zu und filtriert nach kurzem Stehen bei 0° ab;

0,1—0,01 n Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Komplexon III);

Eriochromschwarz T, mit NaCl im Verhältnis 1 : 300 verrieben;

Pufferlösung: 54 g NH_4Cl + 350 ml konzentriertes Ammoniak auf 1 Liter aufgefüllt;

3%ige KCN-Lösung;

Weinsäure, fest, oder Kaliumnatriumtartrat;

Methylrot, 0,01%ige alkoholische Lösung;

Magnesiumacetatlösung, 0,1—0,01 f, gegen die Komplexonlösung eingestellt.

Arbeitsvorschrift.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Fällung und über die Trennungsmöglichkeiten sei auf die frühere Veröffentlichung[1] verwiesen. — Die 1- 2 n salpetersaure Bleisalzlösung, deren Volumen möglichst gering sein soll, versetzt man bei Zimmertemperatur mit festem Thiocarbamid bis zur Sättigung und kühlt in Eis auf 0 C ab. Man achte darauf, daß neben den feinen Nadeln der Verbindung $Pb(TCA)_6(NO_3)_2$ auch noch derbe Kristalle von Thiocarbamid als Bodenkörper vorhanden sind, um die Sättigung hieran sicherzustellen. Nach halbstündigem Stehen in Eis saugt man den Niederschlag auf einer Glasfritte ab, durch die man unmittelbar vorher etwas eisgekühlte Waschflüssigkeit der oben angegebenen Zusammensetzung gesaugt hat. Der Niederschlag wird mit eiskalter Waschflüssigkeit übergespült, ausgewaschen und scharf abgesaugt. Gegebenenfalls kann einmal mit eisgekühlter, an Thiocarbamid gesättigter Salpetersäure ohne Bleigehalt gedeckt werden. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gelöst. Man erhält damit eine fast neutrale Bleinitratlösung, die Thiocarbamid in großem Überschuß enthält. Zur Durchführung der Bleititration versetzt man die 40° C warme Lösung in der angegebenen Reihenfolge mit 2—5 ml 3%iger KCN-Lösung, etwas fester Weinsäure oder festem Tartrat bis zur Auflösung etwa ausgeschiedenen basischen Salzes und mit einigen Tropfen Methylrotlösung zur Prüfung des p_H-Wertes. Wenn nötig, wird mit Ammoniak bis zum Umschlag nach gelb neutralisiert, dann wird mit 5—20 ml Pufferlösung versetzt und die notwendige Menge Eriochromschwarz T zugefügt. Die rötlichviolette Lösung wird mit der Komplexonlösung bis zum Umschlag nach reinblau titriert. Hat man eine größere Menge Methylrot verwendet, so tritt ein grünstichiges Blau auf, dieser Farbumschlag ist für manche Beobachter besser zu sehen. Ist die Lage des Umschlages nicht ganz sicher, so fügt man einen gemessenen Überschuß an Komplexonlösung zu und titriert diesen mit einer auf die Komplexonlösung gestellten Magnesiumsalzlösung zurück. Der jetzt zu beobachtende Farbumschlag von blau nach violett ist schärfer als der erste.

1 Mol Komplexon entspricht 1 Grammatom Blei.

Mit Komplexonlösungen einer zwischen 0,01 und 1 n wechselnden Stärke konnten Mengen von 1—500 mg Blei mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Eine von verschiedenen Bearbeitern durchgeführte Serie von Analysen mit Bleimengen von 5—77 mg Pb zeigte einen mittleren Fehler von 0,13% bei Extremwerten von +0,6 und —0,53%, bei Mengen unter 5 mg traten Abweichungen bis zu +2,1 und —1,1% auf.

Literatur.

[1] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953); vgl. auch diese Z. **137**, 453 (1952/53). — [2] Flaschka, H., und F. Huditz: Diese Z. **137**, 172 (1952/53). — [3] Haworth, R. C., and F. G. Mann: J. chem. Soc. (London) **1943**, 661. — [4] Mahr, C., und H. Ohle: Z. anorg. allg. Chem. **234**, 224 (1937). — [5] Miller, Ch. C., and L. R. Currie: Analyst (London) **75**, 467 (1950); vgl. diese Z. **133**, 298 (1951). — [6] Rosenheim, A., und V. J. Meyer: Z. anorg. allg. Chem. **49**, 13 (1906).

Prof. Dr. C. Mahr, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Straße 15.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. H. v. Philipsborn: *Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen mit drei Hilfstafeln: Morphologische Kennzeichen, Chemische Kennzeichen, Mikroskopisch-optische Kennzeichen.* XXVII, 244 Seiten mit 289 Kristallbildern auf 10 Tafeln und 1 Textabbildung. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Erwin Nägele), Stuttgart 1953. Preis geb. DM 17.—.

Das vorliegende Werk ist eine erweiterte und modernisierte Fortführung des klassischen Werkes der Mineralbestimmung von A. Weisbach. Für den analytischen Chemiker besonders interessant ist die zweite Hilfstabelle: Chemische Kennzeichen. Sie enthält im ersten Teil wichtige, für die Identifizierung der Minerale geeignete Reaktionen der chemischen Elemente (Kationen und Anionen), wobei auch Reaktionen mit organischen Reagenzien berücksichtigt sind. Der zweite Teil bringt eine Übersicht über das Analysenverfahren „auf trockenem Wege", im dritten Teil sind die Minerale nach der chemischen Zusammensetzung tabellarisch angeordnet. Eine dem Werk beigegebene kurze Terminologie in fünf Sprachen (deutsch, englisch, französisch, italienisch und spanisch) wird vielen Benutzern willkommen sein.

A. Meurice † et Ch. Meurice: *Analyse des Matières minérales.* Quatrième édition entièrement revue et mise à jour. VI, 981 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1954. Preis 6850 fr.

Das vorliegende Werk ist ein ausführliches Hand- und Laboratoriumsbuch der technischen Analyse mineralischer Stoffe. In dem ersten einleitenden Kapitel wird eingehend die Probenahme am Beispiel der Kohle behandelt. Es folgen die chemischen, in einzelnen Fällen (Mörtel usw.) auch mechanischen oder physikalischen Untersuchungsverfahren für feste Brennstoffe, Industriewässer, Kalkstein, Dolomit, Kalk, Gips, Zement, Mörtel, Beton, Tone, Eisenerze, Gußeisen, Stähle, Mineralien, Metalle und Legierungen von Al, Cu, Hg, Zn, Cd, Pb, Sn, Sb, Bi, As, Ni, Co, Edelmetallen, ferner Untersuchungsmethoden für elementaren Schwefel, seltene Erden und seltene Elemente. Bei den meist sehr eingehend beschriebenen chemischen Bestimmungsverfahren handelt es sich teils um die üblichen „klassischen" Methoden unter Berücksichtigung der genormten Verfahren, teils um neuere photocolorimetrische Schnellverfahren, die, soweit sie sich bewährt haben, besonders empfohlen werden. Vielen der beschriebenen Verfahren liegen eigene Erfahrungen der Verf. zugrunde. Man wird das Werk deshalb bei einschlägigen Untersuchungen gern zu Rate ziehen. A. Kurtenacker.

F. Kästner: *Einführung in den Gebrauch des Polarisationsmikroskopes.* 77 Seiten mit 71 Abbildungen. Fachbuchverlag G. m. b. H., Leipzig 1953. Preis broschiert DM 5.80.

Das Bändchen führt den Leser zunächst in die Handhabung eines Mikroskopes ein. Es folgen die Besprechung des polarisierten Lichtes, der Kristalloptik und schließlich die Erläuterung des Polarisationsmikroskopes, besonders des Konoskopes Zahlreiche Schaubilder und Photographien erleichtern dem Benutzer das Eindringen in diese Gebiete, so daß man Studierenden das Büchlein wärmstens empfehlen kann.

H. P. Klug und L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycristalline and Amorphous Materials.* XIII, 716 Seiten mit 325 Abbildungen. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Preis geb. $ 15.—.

Die Verfasser haben ein ausgezeichnetes Werk über die Röntgen-Spektralanalyse und Fourier-Analyse geschaffen, in dem sämtliche Einzelheiten gemäß ihrer theoretischen Ableitung dem Experimentator in einfacher Weise erklärt werden. Zahlreiche Abbildungen und Tafeln erleichtern das Studium dieses Buches. Nach jedem Kapitel findet man ein Literaturverzeichnis und am Ende des Buches ein ausführliches Autoren- und Sachverzeichnis. Daher ist dieses Buch allen Chemikern, die sich mit der Röntgen-Spektralanalyse befassen, wärmstens zu empfehlen.

H. Remy: *Repetitorium der Chemie, Teil I: Allgemeine Chemie.* VIII, 190 Seiten mit 32 Abbildungen und 3 Ausschlagtabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1953. Preis geb. DM 6.—.

Ein hervorragender Kenner der anorganischen Chemie hat ein Repetitorium der allgemeinen Chemie zusammengestellt, das besonders zur Vorbereitung auf das Diplom-Vorexamen geeignet sein dürfte. Begrüßenswert ist vor allem, daß viele Überlegungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie in diesem Bändchen klar und deutlich behandelt werden. Das Repetitorium der Chemie ist für den Hochschüler ein sehr wertvoller Helfer und Ratgeber.

A. Lottermoser: *Kurze Einführung in die Kolloidchemie unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide.* Dritte, ergänzte Auflage von C. Kalauch. VIII, 260 Seiten mit 111 Abbildungen. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Preis geb. DM 10.—.

Das bekannte Lehrbuch von Lottermoser[1] über den Grundriß der Kolloidchemie wurde durch C. Kalauch in verschiedenen Punkten erweitert. Es wird nach wie vor von allen gern benutzt werden, die sich über die Kolloidchemie und ihre Arbeitsmethoden unterrichten wollen. Auf zwei kleine Druckfehler sei aufmerksam gemacht, die zu Irrtümern Anlaß geben könnten. Auf S. 77 ist in der Staudinger-Beziehung zwischen spezifischer Viskosität, Konzentration und Polymerisationsgrad der Proportionalitätsfaktor teils richtig als K_m, teils aber auch als Km bezeichnet. Die auf S. 123 angeschriebene Gleichung $x = \frac{e_2^2}{c_1 + 2c_2}$ soll richtig heißen: $x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$.

K. S. Pitzer: *Quantum Chemistry.* X, 529 Seiten. Verlag Prentice-Hall, Inc., New York 1953.

Der Verfasser gibt in seinem Werk eine kritische Darstellung der Quantenchemie. Nach einer kurzen Einführung in die Theorien über die Natur des Lichtes gelangt er zu den Elementen der Wellenmechanik sowie zu den Problemstellungen und Lösungen der Wellenfunktionen. Auf Grund seiner Ableitungen begründet der Verfasser in ausgezeichneter Weise den Bau von Atomen und Molekülen sowie den Valenzbegriff. Ein Anhang von mehr als 100 Seiten liefert noch eine Übersicht über andere Anschauungen und Anwendungen der Quantenchemie. O. Fuchs.

Eine Übersicht über die Wasserbestimmungsmethoden mit Karl-Fischer-Lösung gibt E. Eberius[2] als Auszug aus der von ihm verfaßten Monographie[3]. Die schnell ausführbare, mit geringem apparativen Aufwand verbundene, genaue

[1] Vgl. diese Z. **128**, 80 (1948).

[2] Angew. Chem. **66**, 121—122 (1954). A.G. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Duisburg-Hamborn.

[3] Vgl. diese Z. **143**, 280 (1954).

Methode ist durch Anwendung von Reagenzien, die Störungen beseitigen, nahezu universell verwendbar geworden. Nicht nur in der anorganischen Chemie lassen sich Adsorptions- und Kristallwasser auch nebeneinander bestimmen, sondern auch in der organischen Chemie ist die Wasserbestimmung, sowie die Bestimmung funktioneller Gruppen durch Reaktionen, bei denen Wasser verbraucht oder gebildet wird, möglich. Auch in Naturprodukten, Nahrungsmitteln, Sprengstoffen und anderen läßt sich Wasser nach KARL FISCHER bestimmen. K. BRODERSEN.

Eine einfache Vorrichtung für Titrationen in Stickstoff- oder anderer kontrollierter Atmosphäre beschreibt R. H. PRINCE[1]. Man schiebt über die Auslaufspitze der Bürette ein unten konisch zulaufendes, in der Mitte etwas erweitertes Glasrohr, das am oberen Ende sich wieder verjüngt und mit einem kurzen Stück Gummischlauch luftdicht auf dem Bürettenauslaufrohr befestigt ist. In der Mitte trägt dieses Rohr ein Ansatzrohr, durch das der Stickstoff eingeleitet wird. Durch den unteren konisch zulaufenden Teil des Rohres kann man durch Hochschieben der Vorrichtung die Spitze der Bürette bringen, die dann etwa 2—4 mm herausragt. Das Titrationsgefäß verschließt man mit einer Gummikappe, durch die die Spitze der Bürette während der Titration gestoßen wird. Man erreicht auf diese Weise, daß die Bürettenspitze sich vor der Titration in kontrollierter Atmosphäre befindet und während der Titration ebenfalls nicht mit Luft oder Feuchtigkeit in Berührung kommt. Das Bürettenauslaufrohr soll eine Capillare vom inneren Durchmesser 1,5 mm sein, die unten zu einer 25 mm langen Spitze ausgezogen ist. — *Die Bestimmung von Feuchtigkeit in Transformatorenöl* nach KARL FISCHER *mit Hilfe dieses Apparates wird angeführt.* Man löst das feuchte Transformatorenöl in einem Gemisch aus 4 Volumenteilen Chloroform und 1 Teil Methanol, gibt einen Überschuß eingestellter KARL FISCHER-Reagens-Lösung dazu und titriert aus einer zweiten Bürette mit einer Standard-Wasser-Lösung in Methanol zurück. Die Endpunktserkennung geschieht mit Hilfe der Dead-stop-Methode. K. BRODERSEN.

Die analytische Auswertung von Austauschreaktionen zwischen löslichen und wenig löslichen Elektrolyten wird von O. R. GOTTLIEB[2] zusammenfassend behandelt. Es handelt sich um Reaktionen vom Typus: $e\,A_mB_n$ (fest) $+ f\,C_oD_p$ (gelöst) $\rightleftharpoons g\,AqD_r$ (fest) $+ h\,C_sB_t$ (gelöst). Nach Erörterung der theoretischen Grundlagen werden einzelne Anwendungsbeispiele erörtert. — *Nachweis von Anionen durch Umsetzung mit schwer löslichem Carbonat*: $MeCO_3 + A^{--} = MeA + CO_3^{--}$ (Me = Ca, Ba, Pb, Ag_2; $A^{--} = C_2O_4^{--}$, F_2^{--}, SO_4^{--}, CrO_4^{--}, Cl_2^{--}, Br_2^{--}, J_2^{--}, HPO_4^{--}, $(JO_3)_2^{--}$, $(BrO_3)_2^{--}$ Arsenat, Cyanid, Rhodanid, Cyanoferrat(II), Cyanoferrat(III). Man bringt auf eine Tüpfelplatte etwas von dem wenig löslichen Carbonat, einen Mikrotropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung und einen Tr. der Probelösung (gegen Phenolphthalein neutralisiert). Positive Reaktion gibt sich durch Rotfärbung zu erkennen. Die Erfassungsgrenzen sind tabellarisch zusammengestellt. Sehr empfindlich sind die Nachweise von Cl^-, Br^-, J^- mit Ag_2CO_3 (1 μg/0,05 ml), von SO_4^{--} und CrO_4^{--} mit $BaCO_3$(2—3 μg/0,05 ml), von Oxalat und Fluorid mit $CaCO_3$ (2,5 bzw. 5 μg/0,05 ml) und von Phosphat und Chromat mit $PbCO_3$. Die Nachweise sind zum Teil recht selektiv, wenn die Anionenkonzentration der Lösung 20 μg/0,05 ml nicht übersteigt. — *Nachweis von Halogen-Ionen mit AgSCN und Eisen(III)-salz.* Der Nachweis ist für J^- und Br^- sehr empfindlich (0,3 μg/0,05 ml), für Cl^- weniger empfind-

[1] Analyst (London) **78**, 607—613 (1953). Br. Nylon Spinners Ltd. Lab., Pontypool, Monmouthsh. (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 222—236 (1954). Ornstein & Cia., Rio de Janeiro (Brasilien).

lich (15 μg/0,05 ml). Er gestattet z. B. Bromid neben 150 μg 0,05 ml Chlorid nachzuweisen. — Man fügt 1 Tr. Probelösung zu etwas Silberrhodanid und Fe^{III}-Salz und beobachtet nach etwa 1 min langem Stehen im Dunkeln. Gleichzeitig wird ein Leerversuch angestellt. — *Nachweis von Anionen mit wenig löslichen Jodaten* ($Pb(JO_3)_2$, $AgJO_3$). Mit $AgJO_3$ sind J^-, Br^- und Cl^-, mit $Pb(JO_3)_2$ Phosphat und Oxalat empfindlich nachzuweisen. Man bringt auf eine Tüpfelplatte etwas von dem wenig löslichen Jodat und 1 Tr. Probelösung (bei $AgJO_3$ angesäuert) und läßt die Flüssigkeit in einem Filtrierpapier hochsteigen. Man gibt dann auf eine feuchte Stelle des Papiers 1 Tr. 50%ige KJ-Lösung und 1 Tr. 3 n Schwefelsäure. Braune Jodfarbe bedeutet positive Reaktion. — Der Mechanismus der Reaktionen wird erörtert und eine Hypothese aufgestellt, warum Ionenaustausch erfolgt, selbst wenn die Konzentration der Reagenzien geringer ist als für eine Massenfällung nötig wäre. A. Kurtenacker.

Zur Endpunktsbestimmung der Jod-Thiosulfat-Titration schlagen G. Knowles und G. F. Lowden[1] eine *amperometrische* Methode vor. Als Elektroden verwenden sie eine Platin-Elektrode (2 × 1 cm) und eine gesätt. Kalomelelektrode; das als Anzeigeinstrument verwendete Mikroamperemeter hat einen Widerstand von 3000 Ohm. Die Lösung soll wenigstens 0,4 Gew.% KJ enthalten und 0,15 n schwefelsauer sein. Man kann noch ± 1 μg Jod in 40 ml Lösung so erkennen. Man gibt am besten einen Thiosulfatüberschuß zu und titriert mit Kaliumjodatlösung, bis das erste Ansteigen des Stromes den Endpunkt anzeigt. Man kann aber auch mit Thiosulfatlösung bis kurz vor den Endpunkt titrieren, den amperometrischen Stromkreis schließen und nun solange mit Thiosulfat weiter titrieren, bis sich der Stromfluß nicht mehr ändert. Die erste Methode ist leichter und schneller ausführbar. — Die Endpunktsbestimmung unter gleichen Bedingungen mit Hilfe der *Dead-stop*-Methode ergibt eine etwas geringere Genauigkeit. Außerdem hängt der gefundene Endpunkt vom angelegten Potential ab. Auch bei der Endpunktsbestimmung mit Hilfe der differentiellen polarographischen Titration[2] liegt die Genauigkeit etwa bei ± 3 μg Jod. Bei Verwendung von *Stärke* (0,1%ige Lösung) als Indicator erhält man um etwa 20—40 μg Jod in 50—200 ml zu niedrige Werte. Mit Na-Stärke-Glykolat werden noch ungenauere Werte erhalten. K. Brodersen.

Über weitere Anwendungen von Kaliummetaperjodat in der Maßanalyse berichten B. Singh und A. Singh[3] auf Grund neuer Versuche[4]. Danach lassen sich *KJ*, *$FeSO_4$*, *KSCN*, *$Na_2S_2O_3$*, *$Na_2S_4O_6$*, *$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$*, *$SnCl_2$*, *Brechweinstein und Hydrochinon* vorzüglich mit Kaliummetaperjodat potentiometrieren, wenn in Gegenwart von Bromid im Überschuß und in 1—2 n Salzsäure titriert wird, so daß die Reaktionen

$$2\,JO_4^- + 16\,H^+ + 14\,e \rightarrow J_2 + 8\,H_2O,$$
$$3\,J_2 + JO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 7\,J^+ + 4\,H_2O$$
$$J^+ + 2\,Br^- \rightarrow JBr_2^-$$

ablaufen können, und wenn an einer Platinfolie als Redoxelektrode gegen eine durch KCl-Agarbrücke verbundene Kalomelelektrode unter mechanischer Rührung

[1] Analyst (London) **78**, 159—164 (1953). Water Pollut. Res. Lab., Watford (England).

[2] Reilley, C. N., W. D. Cooke and N. H. Furman: Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). — Vgl. auch Cruse, K., Angew. Chem. **65**, 232 (1953); vgl. diese Z. **143**, 361 (1954).

[3] J. Indian chem. Soc. **30**, 786—788 (1953). Panjab Univ. College, Hoshiarpur (Indien).

[4] Frühere Versuche vgl. diese Z. **142**, 67 (1954); **143**, 123 (1954).

titriert wird. Werden z. B. auf 20 ml Lösung 20—25 g Kaliumbromid und 5 ml konz. Salzsäure verwendet, so werden bei Titration mit 0,0165 m Perjodatlösung im Äquivalenzpunkt Potentialsprünge von 150 mV beobachtet. Das Verfahren ist in dem angegebenen Konzentrationsbereich überraschend genau. K. Cruse.

Das Nitrometer von Lunge ist nach Versuchen von B. V. Joffe und Z. I. Sergeeva[1] im Gegensatz zu den Angaben von W. C. Cope und J. Barab[2] zur Untersuchung von *Nitrosaminen oder Nitraminen* nicht allgemein geeignet. Aliphatische und cyclische Nitrosamine und Nitramine reagieren nicht mit Hg und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Die nitrometrische Methode ist auch keine Universalmethode zur *Analyse von Alkylnitraten*. Nur *Methylnitrat* kann mit einer befriedigenden Genauigkeit von 2—3% bestimmt werden. Bei Bestimmung von Äthylnitrat werden bedeutend zu niedrige Resultate erhalten. Die Reduktion wird in diesem Fall von anderen Prozessen, die zur Bildung von Nitritverbindungen führen, begleitet. Methylalkohol und Dialkylnitrosamin stören nicht die Salpetersäure-(Nitrat-Ion-)bestimmung im Nitrometer, während bei Gegenwart von großeren Mengen anderer Alkohole die Ergebnisse stark herabgesetzt werden.

A. Trofimow.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Eine einfache Methode zur elektrolytischen Trennung von Silber, Kupfer, Cadmium und Zink (Analyse von *Silberlot*) geben R. W. C. Broadbank und B. C. Winram[3] im Anschluß an Arbeiten von G. Norwitz[4] an. Man löst 0,5—1 g des Lotes in 5 ml Salpetersäure (1 : 1), dampft bis zum Verschwinden der Stickoxyde ein, gibt 5 ml 72%ige Perchlorsäure dazu und kocht, bis alle Nitrate zerstört sind. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 100 ml und scheidet das *Silber* elektrolytisch an einer Pt-Elektrode bei 1,2 V und 0,25 Amp unter Rühren (200 U/min) ab. Nach dem Zufügen von 5 ml Perchlorsäure scheidet man *Kupfer* bei 2,2 V und 0,75 Amp (600 U/min) ab. Beim Herausnehmen der Kathode zur Wägung des Cu muß darauf geachtet werden, daß die Spannung vorher auf 2 V gesenkt wird, ehe man mit Rühren aufhört, weil sonst auch Cadmium sich abscheidet. *Cadmium* wird anschließend bei starkem Rühren und 3,4 V abgeschieden. Auch hier senkt man die Voltzahl vor dem Herausnehmen der Elektrode zur Wägung. Schließlich gibt man einen Überschuß Natronlauge zur Lösung (Trübung mit KCN entfernen!) und elektrolysiert *Zink* in üblicher Weise. Die ganze Analyse benötigt nur 4—4,5 Std zur Ausführung. Die Genauigkeit beträgt ± 0,1 bis ± 0,5%. K. Brodersen.

Zum Nachweis von Cyan-Ionen in Lösungen und in der Gaskammer wird nach I. M. Korenman und A. A. Beljakov[5] eine Mikroreaktion angewandt, welche auf der Bildung von kristallinen Niederschlägen mit *1,4-Äthylbenzylaminophenylmercuriacetat*(I), *1,4-Dimethylaminophenylmercuriacetat*(II) oder *1,2-Toluidin-4,6-dimercuriacetat*(III) beruht. Mit diesen Reagenzien können in Lösung noch 0,25 µg CN^--Ionen nachgewiesen werden. Die maximale Größe der aus der Lösung ausfallenden Kristalle beträgt 140, 90 bzw. 120 µ. I und II bilden auch mit Cl^-, Br^-, J^- und SCN^- kristalline Niederschläge. Bei Durchführung in der Gaskammer sind die

[1] Ž. anal. Chim. 8, 235—237 (1953) [Russisch]. Staatl. Univ., Leningrad.

[2] J. Amer. chem. Soc. 38, 2552 (1916); vgl. diese Z. 59, 261 (1920).

[3] Metallurgia (Manchester) 47, 155—157 (1953). School of Chem., Coll. Techn., Leicester (England).

[4] Metallurgia (Manchester) 44, 276 (1951); vgl. diese Z. 138, 192 (1953).

[5] Ž. anal. Chim. 8, 168—171 (1953) [Russisch]. Wissenschaftl. Inst. f. Arbeitshygiene, Gorkij (UdSSR).

Reaktionen empfindlicher und außerdem selektiver. Außer Sulfid-Ionen wirken selbst große Überschüsse anderer Ionen nicht störend. Die Störungen durch Sulfid-Ionen werden beseitigt, wenn man zu 1 Tr. Analysenlösung auf dem Boden der Kammer 1 Tr. 10–15%ige Bleiacetatlösung zugibt und mit 1 Tr. 10%iger Essigsäure vermischt. Die Kammer wird mit einer Glasplatte bedeckt, auf deren unterer Seite 1 Tr. Reagenslösung aufgetragen ist. Man beobachtet 10 min lang unter dem Mikroskop. Eine 5–10%ige essigsaure Lösung von I bildet mit Cyaniden in der Gaskammer einen aus farblosen oder schwachgrün gefärbten Rosetten oder Blättchen bestehenden Niederschlag. Die Größe der Kristalle beträgt bis 240 μ; die Grenzkonzentration ist 1:8000. Grenzverhältnisse bei 0,25 μg CN$^-$: CN$^-$ (oder Br$^-$) = 1:80; CN$^-$/Fe(CN)$_6^{3-}$ [oder Fe(CN)$_6^{4-}$] = 1:65; CN$^-$/SCN$^-$ (oder J$^-$) = 1:40; CN$^-$/S^{2-} (oder SO_3^{2-}) = 1:35; CN$^-$/NO_2^- = 1:10. — Mit Reagens II entstehen farblose Blättchen, Stäbchen oder Rosetten bis zu einer Größe von 55 μ in wäßriger, bis zu 500 μ in essigsaurer Lösung. In wäßriger Lösung beträgt die Empfindlichkeit 0,03 μg CN$^-$; die Grenzkonzentration ist 1:65000; in essigsaurer Lösung lauten die entsprechenden Zahlen 0,25 μg CN bzw. 1:8000. Die Grenzverhältnisse sind die gleichen wie bei Verwendung von Reagens I mit der Ausnahme, daß ein 35facher Überschuß an NO_2^--Ionen den CN$^-$-Nachweis nicht stört. Reagens III ist das empfindlichste der 3 Reagenzien und für CN$^-$-Ionen spezifisch. In wäßriger Lösung bildet es mit keinem anderen Ion einen Niederschlag. Der Cyanidniederschlag besteht aus farblosen, eisblumenähnlichen, bis zu 120 μ großen Kristallen. Die Grenzkonzentration beläuft sich auf 1:65000. Der störende Einfluß von S^{2-}-Ionen wird mit Bleiacetatlösung wie oben beseitigt. – Reagens III wurde zum *Nachweis von Cyaniden in der Luft* benutzt und in Organen von durch KCN vergifteten Tieren. Bringt man einen Tropfen Reagenslösung auf die Innenwand einer Gaspipette, welche in 50 ml Luft 1,2 μg CN$^-$ enthält, so kann man nach 10 min im Tropfen die charakteristische Kristallbildung feststellen. A. Trofimow.

Zum empfindlichen Nachweis von Rhodanid-Ionen kann nach A. P. Krešков, S. S. Vilborg und K. I. Filippova[1] die Reaktion mit dem Kupferanilinkomplexkation $[Cu(C_6H_5NH_2) \cdot 5\ H_2O]^{++}$ dienen. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $[Cu(C_6H_5NH_2) \cdot 5\ H_2O](SCN)_2$. Acetate und Jodide stören den SCN$^-$-Nachweis nicht. — *Herstellung der Reagenslösung.* Man löst 5 g frisch destilliertes Anilin in 95 ml 5%iger Essigsäure und gibt zur erhaltenen klaren Lösung 0,1 n Kupferacetatlösung im Verhältnis 1:1. Es ist zweckmäßig, die Lösungen erst vor dem Gebrauch zu vermischen. – *Bei Durchführung der Reaktion im Reagensglas* wird zu 1 ml Reagenslösung 1 ml neutrale Analysenlösung zugegeben. Der gelbbraune Niederschlag fällt aus verdünnten Lösungen erst nach 1–2 min aus. Es können 0,5 mg/ml Rhodanid-Ionen nachgewiesen werden, die Grenzkonzentration beträgt 1:4000. Auf der Tüpfelplatte oder auf Filterpapier (je 1 Tr. Reagens- und Analysenlösung) beträgt die Empfindlichkeit 20 μg SCN$^-$. Unter dem Mikroskop beobachtet man charakteristische, goldgefärbte Kristalle, die bei einer Rhodanid-Ionenkonzentration von 1 mg ml sofort, bei 0,1 mg ml nach 10 min, bei 0,03 mg/ml nach 15 min entstehen. Die Erfassungsgrenze beträgt 1 μg SCN$^-$. Cyanoferrat (II)- und -(III) sowie Sulfide müssen vor dem Rhodanidnachweis durch Fällung mit Zinkacetat abgetrennt werden; Nitrit-Ionen werden mit Amidosulfonsäure zerstört. A. Trofimow.

Eine neue Tüpfelreaktion für Zinn mit Morin gründen F. Feigl und V. Gentil[2] auf die Erscheinung, daß Zinn(II)- und Zinn(IV)-salze mit ammoniakalischer

[1] Ž. anal. Chim. 8, 225—227 (1953) [Russisch]. Chem.-techn. Inst. vom Lenin-Orden, Moskau.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) 1954, 90–92. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).

Morinlösung hellgelbe Niederschläge bilden, die gegen verdünnte Essigsäure beständig sind und blaugrüne Fluorescenz zeigen. Am geeignetsten ist eine Thiostannatlösung, die mit 5%igem Wasserstoffperoxyd versetzt wird, wobei S zu Sulfat und etwa vorhandenes Antimon zur 5wertigen Stufe oxydiert wird, in welcher Form es nicht mehr stört. Die Empfindlichkeit beträgt pD 6,0. — *Ausführung.* Ein Tropfen der sauren Lösung, die frei von Al, Zr und Sb^{III} sein muß, wird auf Filtrierpapier gebracht, über Ammoniak gedämpft und hierauf mit einer 0,02%igen Lösung von Morin in Aceton angetüpfelt. Das Papier wird kurz in verdünnte Essigsäure (100 ml Äthanol, 1 ml Eisessig) gelegt; im UV-Licht muß dann bei Anwesenheit von Zinn blaugrüne Fluorescenz auftreten.

Um Zinn in Mineralien, Legierungen sowie in mit Zinnsalzen beschwerter Seide durch die Fluorescenzreaktion mit Morin nachzuweisen, wird nach F. Feigl, V. Gentil und D. Goldstein[1] Zinn in SnJ_4 übergeführt, welches auf Grund seiner Löslichkeit in Benzol leicht abgetrennt werden kann. Zur sauren Lösung gibt man Kaliumjodid im Überschuß zu und schüttelt mit jodhaltigem Benzol aus, bringt von dieser Lösung einen Tropfen auf Filtrierpapier und behandelt nach dem Verdunsten des Benzols mit Ammoniak, Natriumsulfit, Morin und Essigsäure. Bei Anwesenheit von Aluminium wird auf den Tüpfelfleck verdünnte Lauge gebracht, wodurch dieses capillar abwandert. Zinn gibt sich dann durch blaugrüne Fluorescenz im UV-Licht zu erkennen. *Ausführung.* Einige Milligramm der Probe werden mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 min erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt eine Messerspitze KJ dazu und schüttelt mit einer 5%igen Lösung von Jod in Benzol aus. Von diesem Extrakt bringt man 1 Tropfen auf Filtrierpapier, läßt das Benzol verdunsten, hält dann über konz. Ammoniak, entfernt überschüssiges Jod mit 1 Tropfen einer 5%igen Natriumsulfitlösung, tüpfelt mit 1 Tropfen einer 0,05%igen Lösung von Morin in Aceton und taucht das Papier $^1/_2$ min in Essigsäure (1 : 1). Bei Legierungen, die Al enthalten, kann man die Probe mit 0,5 g Jod vermengen und dann 1—3 min bis zum Schmelzen des Jods erhitzen. Nach dem Abkühlen setzt man 0,5 ml Benzol zu, bringt 1 Tropfen der benzolischen Lösung auf Filtrierpapier, behandelt mit 1—2 Tropfen 0,5 n Natronlauge und badet dann das Papier in der Lauge. Anschließend wird mit Morin getüpfelt und $^1/_2$ min in Essigsäure gelegt. „Beschwerte" Seide wird verascht und dann nach der ersten Arbeitsweise weiterbehandelt. G. Denk.

Zur Identifizierung von μg-Mengen Hydroxylamin und Hydrazin auf Papierchromatogrammen empfiehlt J. M. Bremner[2] die Anfärbung der Flecken mit *Pikrylchlorid*-Lösung. Die R_f-Werte von Hydroxylamin und Hydrazin in Methanol/Salzsäure-, Methanol Ameisensäure-, Äthanol Salzsäure- bzw. Äthanol/Ameisensäure-, Propanol Salzsäure- bzw. Butanol Salzsäure-, Butanol/Essigsäuregemischen wurden bestimmt. In basischen Lösungsmitteln wandern die beiden Substanzen nicht. Die Ameisensäure oder Essigsäure enthaltenden Gemische sind nicht gut brauchbar. Als günstig zur Trennung erwiesen sich Mischungen aus Methanol oder Äthanol mit 6 n Salzsäure, die Laufzeiten von 2—4 Std erfordern. In einem Lösungsmittelgemisch aus 70% Methanol und 30% 6 n Salzsäure sind die R_f-Werte für Hydroxylamin 0,53 und für Hydrazin 0,34. Es sind sehr verschiedene Mischungsverhältnisse von 6 n Salzsäure mit den verschiedenen Alkoholen für die Trennung geeignet. Durch Besprühen mit 1,5%iger äthanolischer Pikrylchloridlösung sind 0,5 μg Hydrazin nach dem Trocknen in Ammoniakatmosphäre an der Blaufärbung, 3 μg Hydroxylamin an der Orangefärbung zu erkennen. Andere Reagenzien zur Anfärbung werden diskutiert. K. Brodersen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 93—95.

[2] Analyst (London) **79**, 198—201 (1954). Rothamsted Exper. Stat., Harpenden, Herts. (England).

Nitrit. *Die Bestimmungsmethoden kleiner Nitritmengen* wurden von B. JÁMBOR[1] einer kritischen Überprüfung unterzogen und schließlich wurden die GRIESS-ILOSVAY-Reaktion und die JENDRASSIK-FALCSIK-SZABÓ-Methode näher untersucht. Die GRIESS-ILOSVAY-Reaktion ist nur bis 8—10 μg NO_2-Stickstoff in 50 ml Lösung brauchbar, da bei größeren Konzentrationen der gebildete Farbstoff ausfällt. L. JENDRASSIK und E. FALCSIK-SZABÓ[2] verwenden statt Sulfanilsäure Novocain und können dadurch größere Nitritkonzentrationen messen, da der so gebildete Azofarbstoff bedeutend löslicher ist als der Farbstoff aus Sulfanilsäure. Der zeitliche Verlauf der Diazotierung und der Kupplung sind bei beiden Reaktionen p_H-abhängig. Die besten Ergebnisse wurden bei p_H 2,5 erzielt. Die Lösungen wurden im PULFRICH-Photometer mit Filter S 53 und im LANGE-Photometer mit dem grünen Filter photometriert. Wegen der geringen Selektivität des letzten Filters ist die Eichkurve nur etwa halb so steil wie die mit dem PULFRICH-Photometer gewonnene Kurve. — *Ausführung.* Man stellt die zu untersuchende Lösung auf p_H 2,5 ein, mischt im 50 ml-Meßkolben mit 1 ml 1%iger Sulfanilsäurelösung oder 3%iger Novocainlösung, verdünnt, fügt nach 15 min 1 ml 0,25%ige α-Naphthylaminlösung zu (alle Reagenslösungen jeweils in 25%iger Essigsäure), füllt zur Marke auf und mißt nach einer halben Stunde in einer 3 cm-Küvette im PULFRICH-Photometer mit Filter S 53.

Bei Anwendung der beschriebenen Methode *zur Nitritbestimmung in Pflanzenteilen* erhielt B. JÁMBOR[3] bei manchen Pflanzen zu niedrige Resultate. Die Ursache der Fehler ist nicht sicher festgestellt: Zusatzversuche ergaben, daß die Verluste dem ursprünglichen Nitritgehalt proportional sind. Der Verf. empfiehlt daher folgende Arbeitsweise: Man wägt von den zu untersuchenden Pflanzenteilen 2 Proben zu je 2 g ein. Man verreibt sie getrennt mit je 1 ml basischer Bleiacetatlösung, 1 ml n Natronlauge, Sand und möglichst wenig Wasser und spült in 50 ml-Meßkolben. Nach 2 Std wird filtriert. Das Filtrat der einen Probe wird mit 1 ml Eisessig angesäuert, mit 1 ml Sulfanilsäure- oder Novocainlösung versetzt und wie oben angegeben weiter behandelt. Zum Filtrat der 2. Probe gibt man eine bekannte Menge $NaNO_2$-Lösung mit 5—8 μg NO_2-Stickstoffgehalt und verfährt weiter wie angegeben. Aus der Eichkurve für Nitrit wird die Extinktion der zugegebenen Nitritmenge entnommen und der Nitritgehalt der Pflanze berechnet. J. PLANK.

Ein indirektes gravimetrisches Verfahren zur Nitritbestimmung, das auch bei Gegenwart von NO_3^-, Cu^{++}, Co^{++} und Cr^{+++} anwendbar ist, beschreibt R. C. BRASTED[4]. CO_3^{--}, SO_3^{--} und Fe^{+++} stören. Bei der NO_2^--Bestimmung wird die nicht stöchiometrische Reaktion zwischen Amidosulfonsäure und $NaNO_2$ ausgenutzt. Die Reaktion verläuft hauptsächlich nach der Gleichung: $NaNO_2 + HSO_3NH_2 = N_2 + NaHSO_4 + H_2O$. Es entwickeln sich aber außer Stickstoff noch wechselnde Mengen NO und NO_2. Bei Einhaltung der unten näher beschriebenen Bedingungen kann man jedoch erreichen, daß sich bei Gegenwart von 0,1—0,5 n Lösung von NO_2^- aus dem Gewichtsverlust, der mit dem empirischen Faktor 0,9746 multipliziert die entwickelte Menge N_2 ergibt, die Menge des NO_2^- auf $\pm$ 2 mg genau bestimmen läßt. Der Vorteil der beschriebenen Methode liegt darin, daß sie auch dann ausführbar ist, wenn die Standardmethoden wegen der Anwesenheit störender Substanzen versagen. — *Ausführung.* Ein 50 ml-ERLENMEYER-Kolben, der mit einem 11 cm langen Rohr von 7 mm Durchmesser, das mit Baumwolle lose ver-

[1] Agrokémia és talajtan **1**, 51—64 (1951) [Ungarisch]. Agrochem. Forsch.-Inst., Budapest.

[2] Biochem. Z. **261**, 110 (1933).

[3] Agrokémia és talajtan **1**, 67—76 (1951) [Ungarisch].

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1111—1114 (1952). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

stopft ist, verschlossen wird, dient als Reaktionsgefäß. Am Boden wird ein 30 mm langes Röhrchen, das 1 g Amidosulfonsäure enthält, vorsichtig aufgestellt. Jetzt bringt man einen aliquoten Teil der Nitritlösung, die höchstens 0,5 n sein soll, so in den ERLENMEYER-Kolben, daß diese nicht mit der Amidosulfonsäure in dem Röhrchen in Berührung kommt. Nach dem Verschließen mit dem mit Baumwolle gefüllten Rohr wird alles gewogen. Durch leichtes Schütteln wird das Röhrchen mit der Amidosulfonsäure umgestoßen und so lange geschüttelt, bis das Aufschäumen beendet ist. Diese Operation dauert höchstens 10—20 sec. Nach dem Abkühlen wird zurückgewogen, mit 0,9746 der Gewichtsverlust multipliziert und der sich ergebende Wert als N_2 betrachtet. — Wird das Rohr auf dem ERLENMEYER-Kolben nicht mit Baumwolle, sondern mit Ascarit (Natron-Asbest) gefüllt, dann beträgt der empirische Faktor 1,0117, die Nitritlösung soll hierbei jedoch nicht konzentrierter als 0,3 n sein. K. BRODERSEN.

Polarographische Nitrit-Bestimmung. D. T.-W. CHOW und R. J. ROBINSON[1] haben in Ergänzung zu der von M. G. JOHNSON und R. J. ROBINSON[2] ausgearbeiteten Nitratbestimmung eine *polarographische Nitritbestimmungsmethode* angegeben, *die auf der durch Molybdän katalysierten Reduktion des Nitrit-Ions* beruht. Während Nitrat durch an der Tropfelektrode gebildetes dreiwertiges Molybdän reduziert wird, reicht für die Nitritreduktion bereits fünfwertiges Molybdän aus, so daß der Nitritgehalt schon bei geringerem Potential (— 0,15 bis höchstens — 0,50 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) an der Erhöhung der Molybdänstufe kenntlich wird. Da die Stufenerhöhung insbesondere bei höheren Molybdänkonzentrationen von letzteren abhängig ist, wird bei einem konstanten Molybdängehalt von $8{,}75 \cdot 10^{-5}$ m gearbeitet. In Chloridlösungen mit hohem Säuregehalt (es wird in 0,2 m NaCl- und 0,1 m HCl-Lösung mit $m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}53\ mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$ polarographiert) wird dank größerer Reaktionsgeschwindigkeit größte Empfindlichkeit erzielt. Allerdings besteht keine strenge Linearität der Stufenhöhe zur Konzentration, so daß Eichaufnahmen erforderlich sind. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 10^{-4} m Lösung. Zur polarographischen Analyse von *Nitrat-Nitritgemischen* wird zunächst bei 0,15 V das Nitrit bestimmt, dann mit Wasserstoffperoxyd entsprechend den Angaben von B. KEILIN und J. W. ORVOS[3] zu Nitrat oxydiert und die Molybdänstufenerhöhung durch das Nitrat bei 0,75 V gemessen. Wird der Nitratgehalt ($2 \cdot 10^{-3}$ m) konstant gehalten, dann ist auch eine *Molybdänanalyse* in 10^{-6} bis $5 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen möglich. — In *reinen sauren Nitritlösungen* tritt auch ohne Gegenwart von Molybdän eine Stufe bei 0,76 V (in Chloridlösung) auf, die bei 1,25 V gemessen, der Konzentration an Nitrit streng linear proportional ist, wenn sie über $1 \cdot 10^{-4}$ m ist und der Reduktion der salpetrigen Säure entspricht. — Um Verluste zu vermeiden ist die Sauerstoffentfernung durch Stickstoff mit größter Vorsicht vorzunehmen. K. CRUSE.

Wismut. *Eine vergleichende Beurteilung der qualitativen Reaktionen* nach der *Verreibemethode*[4] bringt E. P. OŽÍGOV[5]. Es werden Reaktionen mit Pyrogallol, Ammoniumrhodanid, Natriumthiosulfat und Ammoniumhexarhodanochromat(III) $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6]$ untersucht, wobei als empfindlichste Reaktion diejenige mit Ammoniumrhodanid betrachtet werden kann. Die Intensität der bei Verreibung entstandenen gelben bis orange Färbung ist abhängig von dem Wismutgehalt im

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1493—1496 (1953). Univ. Seattle, Wash. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 366 (1952); vgl. diese Z. **137**, 206 (1952/53).
[3] J. Amer. chem. Soc. **68**, 2665 (1946).
[4] Vgl. P. M. ISAKOW, Ž. anal. Chim. **6**, 281 (1951); vgl. diese Z. **136**, 440 (1952).
[5] Ž. anal. Chim. **8**, 175—177 (1953) [Russisch]. Akad. d. Wiss., fernöstliche Abt.

Erz oder in der Probe. In Gegenwart von Fe^{3+} färbt sich die Mischung rotbraun. Zur Entfernung des störenden Einflußes von Fe^{3+} wird dieses mit Natriumsulfit reduziert, wodurch keine Verfärbung mit Wismut, Silber und anderen Elementen eintritt. Mit Hilfe der Rhodanidreaktion können in 0,03 g Probe noch 1,37 μg Wismut nachgewiesen werden, die Färbung des verriebenen Gemisches ist bei dieser Konzentration gelb. Beim Verreiben einer wismuthaltigen Probe mit Natriumthiosulfat entsteht erst beim Stehen an der Luft eine schwachgelbe Färbung, die bei hohen Wismutkonzentrationen bald in eine beständige blutrote übergeht. Nach dieser Reaktion können noch 2,74 μg Wismut in der Probe festgestellt werden. Bei der Reaktion mit Ammoniumhexarhodanochromat(III) entsteht eine rotorange Färbung infolge Bildung von Wismuthexarhodanochromat(III). Diese Färbung ist oft durch violette bis grüne Schattierungen verdeckt, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich herabgesetzt wird. A. Trofimow.

Die komplexometrische Titration von Wismut läßt sich nach M. Malát, V. Suk und O. Ryba[1] mit Brenzcatechinviolett (Brenzcatechinsulfophthalein) als Indicator durchführen. Wismut bildet mit dieser Verbindung in Lösungen von p_H 2—4 einen intensiv blauen Komplex, im gleichen Milieu auch einen genügend festen Komplex mit Komplexon. *Ausführung:* Zu der mit Salpetersäure schwach angesäuerten wismuthaltigen Lösung fügt man einige Tropfen 0,1%iger wäßriger Indicatorlösung. Entsteht Violettfärbung, so beweist dies, daß die Lösung zu sauer ist, weshalb man vorsichtig mit Ammoniak bis zum Auftreten sattblauer Färbung versetzt. Hierauf titriert man mit 0,002 m, 0,01 m oder 0,1 m KomplexonIII-lösung bis zum Umschlag nach Gelb. Vor dem Umschlagspunkt färbt sich die Lösung vorübergehend violett. Die Ergebnisse sind sehr genau. Die Differenz zwischen vorgegebener und gefundener Wismutmenge schwankt zwischen — 0,4%, selbst wenn außerordentlich große Mengen anderer Kationen (Cd, Cu, Ag, Al, Zn, Co, Ni, Mn, Ca, Mg, NH_4) gleichzeitig vorhanden sind. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Wismut in Gegenwart großer Mengen Blei wird von I. A. Stoljarova[2] eine *colorimetrische Methode* vorgeschlagen, die auf verschiedener *Absorption von Bromidkomplexen des Wismuts und Bleis* im UV-Licht bei $\lambda = 365$ mμ beruht. Der Wismutkomplex besitzt bei dieser Wellenlänge sein Absorptionsmaximum, während Blei praktisch gar nicht absorbiert. KBr soll in mindestens 0,25 molarer Konzentration vorhanden sein, dann ist das Beersche Gesetz erfüllt. 0,2 μg Bi^{3+} je ml können noch erfaßt werden, der relative Fehler beträgt 1—2%. Cu, Fe, Zn, Cd, Hg, Sn, As, Sb stören die Bestimmung nicht. — Zur Aufnahme der Eichkurve gibt man zu einer Wismutsalzlösung mit 25—100 μg Bi im 25 ml-Meßkolben Bleilösung (1—20 mg Pb), säuert mit Salzsäure an, versetzt mit Kaliumbromidlösung bis zu einer Endkonzentration von 1 Mol, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mißt die optische Dichte. Blei stört bei einem Mengenverhältnis Bi : Pb 1 : 2000 die Bestimmung nicht. Bei höheren Bleikonzentrationen soll der Bi-Bestimmung eine Trennung von der Hauptmenge Blei vorangehen. Dies kann durch Fällung des Bleis als $PbCl_2$ oder durch Bi-Fällung als basisches Carbonat geschehen. Für die $PbCl_2$-Fällung versetzt man 50 ml Lösung, welche 100—500 mg Bleichlorid und 50 μg Wismut enthält, mit 0,5 ml Salzsäure (1 : 1) und dampft auf 10—15 ml ein. Der Bleichloridniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und nach Zugabe von Kaliumbromid wie oben gemessen. Für die Trennung als basisches Carbonat gibt man zur sauren Lösung, welche Blei und Spuren von Wismut enthält, 2 n Sodalösung bis zur Bildung eines geringen Niederschlages, filtriert ihn nach 1—2 min und löst in soviel verdünnter

[1] Chem. Listy 48, 203—206 (1954) [Tschechisch] Univ. Prag.

[2] Ž. anal. Chim. 8, 270—278 (1953) [Russisch]. Staatl. Univ., Leningrad.

Salzsäure, daß in 25 ml Endlösung 0,5 ml Salzsäure enthalten sind. Die Lösung wird in einen Meßkolben übergeführt, mit Kaliumbromidlösung versetzt und die optische Dichte bestimmt. Kupfer in Mengen von 2,0 mg in 25 ml Lösung erhöht schon die Werte der Wismutbestimmung. Reduziert man das Kupfer mit Ascorbinsäure, so stört es bis zu einer Konzentration von 15 mg in 25 ml Lösung die Wismutbestimmung nicht. Der störende Einfluß von Eisen(III) wird ebenfalls durch Reduktion mit Ascorbinsäure beseitigt. 20 mg Eisen in 25 ml Lösung stören dann die Bestimmung nicht. Zink und Cadmium stören bis 50 mg in 25 ml, Hg bis 10 mg, Sn^{4+} und Sn^{2+} bis 10 mg, Arsen bis 10 mg nicht. Der störende Einfluß von Antimon(III) wird durch Zugabe von Kaliumtartrat beseitigt, in diesem Fall stören 3 mg Sb^{3+} in 25 ml nicht, Sb^{5+} stört bis 20 mg in 25 ml nicht. Bei einer Salpetersäurekonzentration bis 0,5 n werden richtige Resultate erhalten, bei höheren Konzentrationen ergeben sich infolge Zersetzung von Salpetersäure unter Einwirkung des UV-Lichtes zu hohe Resultate. Schwefelsäure wirkt nicht störend. — *Bestimmung von Wismut in technischem Blei.* Man löst 0,5 g Probe in Salpetersäure (1 : 2), gibt zur erhaltenen Lösung 5 mg gelöstes Eisenchlorid, erwärmt und fügt tropfenweise Ammoniaklösung zu. Das ausgefallene Eisenhydroxyd wirkt als Kollektor für Wismut. Der gewaschene Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure (1 ml konz. Salzsäure im Endvolumen von 50 ml) gelöst, die Lösung in einen Meßzylinder übergeführt, Kaliumbromid und Ascorbinsäure zugegeben und die optische Dichte bestimmt. A. Trofimow.

Eine direkte bromatometrische Titrationsmethode der 8-Oxychinolate von Wismut, Eisen, Kupfer und anderen Metallen wird von A. I. Buscev[1] beschrieben. Die Titration erfolgt *potentiometrisch* mit einer Indicatorelektrode aus Platin und der Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. Die Verbindung wird durch eine Brücke mit gesätt. KCl-Lösung hergestellt. Das zu bestimmende Metall wird wie üblich als Oxinat gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in 30 bis 40 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst. Man gibt 1 g Kaliumbromid zu und titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung unter energischem Rühren. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird die Bromatlösung tropfenweise zugegeben. Bei hohen Metallkonzentrationen wird die Lösung mit Salzsäure (1 : 1) im Meßkolben verdünnt und ein aliquoter Teil titriert. Zum Lösen der Niederschläge und zum Verdünnen der Lösungen kann technische Salzsäure verwendet werden, da dreiwertiges Eisen die Bromattitration nicht stört. Der relative Fehler der Bromatbestimmung schwankt zwischen 0 und 1,2%. Die Genauigkeit der Metallbestimmung hängt naturgemäß davon ab, inwieweit der Oxinatniederschlag formelrichtig ist. A. Trofimow.

Molybdän. *Eine Methode zum papierchromatographischen Nachweis und zur halbquantitativen Trennung des Molybdäns von anderen Ionen* arbeiteten Gy. Almássy und J. Straub[2] aus. Sie beobachteten, daß der R_f-Wert von Molybdän(VI) mit der Säurekonzentration der alkoholischen Lösung sehr veränderlich ist, während die R_f-Werte anderer Ionen durch die Säure kaum beeinflußt werden. Die Verfasser ermittelten daher die beste Säurekonzentration, um eine gute Trennung von anderen Ionen, hauptsächlich vom Eisen zu erreichen. Die Versuche wurden mit Filtrierpapier Sch. & Sch. Nr. 498 bei 20° C durchgeführt, die Chromatogramme bei 60–70° C getrocknet und mit 5%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung entwickelt. Die Trennung gelingt am besten in einer 40 ml 96%igen Alkohol, 10 ml konzentrierte Salzsäure und 50 ml Wasser enthaltenden Lösung. Der R_f-Wert von Mo^{VI}

[1] Ž. anal. Chim. **8**, 299–301 (1953) [Russisch]. Fernöstl. polytechn. Inst. Wladiwostok (UdSSR.).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 104–106 (1954) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus. fass.). Univ. Debrecen (Ungarn).

beträgt 0,58 ± 0,02, die R_f-Werte der 23 anderen untersuchten Kationen schwanken zwischen 0,77 und 0,91. Versuche mit Molybdänlösungen verschiedener Konzentration zeigten, daß die Methode zur halbquantitativen Bestimmung mit einem Fehler von ± 20% durchführbar ist. 0,1 µg Mo in 0,1 ml Lösung ist noch erfaßbar.
J. Plank.

Das Bestimmungsverfahren von Molybdän mit 8-Oxychinolin nach R. Přibil und M. Malát[1], bei welchem Begleitmetalle mit Komplexon III maskiert werden, kann nach Versuchen von M. Malínek[2] auch zur Trennung des Molybdäns von Vanadin dienen, wenn man das 5wertige Vanadin zunächst mit Sulfit oder auch mit dem Komplexon selbst zur 4wertigen Stufe reduziert. Diese bildet mit überschüssigem Komplexon einen sehr beständigen, gegenüber Oxin inaktiven Komplex. Da auch Cer(IV) und Indium(III) die Molybdänbestimmung nicht stören, Titan aber aus der Komplexonlösung vorher mit Ammoniak gefällt werden kann[3], ist die Molybdänbestimmung neben allen üblichen Elementen außer Wolfram möglich. Verf. führte Versuche neben der 20fachen Menge V^{IV}, ferner neben 10 mg Al, Fe, Cr, In, Ce und 5 mg Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Mn aus. Die Fehler der Mo-Bestimmung betragen in An- oder Abwesenheit der Fremdmetalle nur einige Zehntel Prozente. – Um Vanadin selektiv zur 4wertigen Stufe zu reduzieren, bringt man die Lösung auf p_H 1—2, gibt festes Komplexon zu und erhält 10 min im Sieden. In Gegenwart großer Vanadinmengen versetzt man die saure komplexonhaltige Lösung ($p_H < 1$) außerdem mit einigen Kristallen Natriumsulfit. Nach der Reduktion verdünnt man auf 100 ml, neutralisiert mit Ammoniak bis p_H 3–5, gibt 5 ml Pufferlösung (50 g Ammoniumacetat + 60 ml Eisessig + 100 ml Wasser) zu und fällt heiß mit 3%iger Oxinlösung. Man filtriert noch warm durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 150° C und wägt. Der Niederschlag enthält 23,05% Mo.
H. Freytag.

Die polarographische Bestimmung von Molybdän neben einem großen Überschuß Wolfram ist nach L. Meites[4] ohne eine chemische Vortrennung allein durch Wahl einer geeigneten Grundlösung möglich. Wird nämlich in 1 m Natriumcitratpufferlösung (p_H 7) polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6}$ = 2,301 $mg^{2/3} sec^{-1/2}$), so wird sechswertiges Molybdän an einer gut ausgeprägten irreversiblen Stufe bei $E_{1/2}$ = — 0,927 ± 0,002 V, gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen, angezeigt. In 0,1 m Citratlösung (p_H 7) liegt das Halbstufenpotential bei — 1,111 ± 0,003 V. In 1 m Citratlösung wird die Stufe durch Wolfram bis zu einem Gehalt von 0,2 m nicht beeinflußt. Das sechswertige Molybdän wird direkt zum vierwertigen Ion reduziert. Da die Stufenhöhe der Konzentration nicht völlig linear proportional ist, muß mit Eichaufnahmen analysiert werden. 0,05–10 mg Molybdän neben etwa 1 g Wolfram werden auf ± 2% genau erfaßt.
K. Cruse.

Mit der papierchromatographischen Trennung von Molybdän und Vanadium befassen sich A. Lacourt, Gh. Sommereyns, J. Hoffmann, S. Frank-Frederic und G. Wantier[5]. Sie benutzen das absteigende Verfahren in einer mit Chloroform und Methyläthylketon (1 : 1) gesättigten Atmosphäre und finden als Entwicklungsflüssigkeit am geeignetsten eine Mischung von 71 ml Aceton, 20 ml Chloroform und

[1] Chem. Listy **44**, 97 (1950); Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 120 (1950); vgl. diese Z. **133**, 444 (1951).

[2] Chem. Listy **48**, 38–40 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Anst. f. Metalle, Panenské Břežany (ČSR).

[3] Přibil, R., und P. Schneider: Chem. Listy **45**, 7 (1951); Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 886 (1952); vgl. diese Z. **137**, 230 (1952/53).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1752–1753 (1953). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 444—459 (1953). Univ. Brüssel (Belgien).

9 ml konzentrierter Salzsäure. Um die Metalle sichtbar zu machen, besprüht man die Papierstreifen (Whatman Nr. 4) bei 35—38° C mit essigsaurer Oxychinolinlösung (1 g Oxin in 24 g Eisessig auflösen und mit 16 g Wasser verdünnen. Zum Gebrauch verdünnt man diese Stammlösung auf das Dreifache und fügt 10% Natriumacetat hinzu). Quantitativ bestimmen die Verf. V und Mo nach B. S. Evans[1] durch Titration mit Bleinitratlösung in Gegenwart von Diphenylcarbazid als Indicator. Da aber während der Chromatographie ein Teil des fünfwertigen Vanadiums vom Papier zum vierwertigen reduziert und in dieser Form durch die Titration nicht erfaßt wird, bewahrt man die Streifen am Schluß etwa 1 Std in Ammoniakatmosphäre auf, worin bei allmählich alkalisch werdender Reaktion V^{IV} durch den Luftsauerstoff zu V^{V} zurückoxydiert wird. Das Papier taucht man in einem kleinen Becherglas in eine Mischung von 4,5 ml Wasser und 0,5 ml einer neutralen Pufferlösung aus 85 ml Wasser, 14 ml Pyridin und 1 ml Salpetersäure (D 1,42) ein (um die bei der Titration erforderliche neutrale Reaktion zu gewährleisten), fügt 0,5 ml Diphenylcarbazidindicator (5 ml einer Lösung von 1,5 g Diphenylcarbazid in 100 ml Alkohol vermischt mit 2,5 ml Pyridin in 10 ml Wasser und 0,17 ml Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2) und 3 ml Aceton hinzu und titriert mit 0,1%iger Bleinitratlösung. Beim Vanadium schlägt die zuerst rosarote Farbe der Lösung (V-Diphenylcarbazidkomplex) in farblos um. Beim Molybdän wird umgekehrt die Lösung am Schluß vom ersten Bleiüberschuß (Pb-Diphenylcarbazidkomplex) kirschrot. Mengen von je etwa 10 μg V und Mo lassen sich gut reproduzierbar bestimmen. Die Entwicklerflüssigkeit darf keine komplexbildenden Bestandteile, etwa Tartrate, enthalten, weil diese die Titration verhindern.

F. Neumann.

Über die chemischen Methoden zur Trennung und Bestimmung der Platinmetalle berichtet R. Gilchrist[2] zusammenfassend. Bei den traditionellen Methoden werden besonders die Vor- und Nachteile der Trennung mit Ammoniumchlorid hervorgehoben. Die Trennung von Palladium, Rhodium und Iridium von Platin erfolgt am besten durch hydrolytische Fällung unter Einhaltung bestimmter p_H-Werte, die mit Hilfe einiger Indicatoren kontrolliert werden. Anschließend kann das Palladium sehr gut mit Dimethylglyoxim bestimmt werden. Rhodium und Iridium trennt man durch Fällung des metallischen Rhodiums mit Titan(III)-chlorid. Osmium und Ruthenium werden durch Destillation als Tetroxyde abgetrennt. Die Schwierigkeiten und besonderen Bedingungen bei dieser Methode werden erläutert. Nach der Trennung werden Os und Ru als Metalle zur Wägung gebracht. Diese Wägeform ist für Ir, Rh und Pt ebenfalls möglich, für Rh und Pt kommt gegebenenfalls vorher die Abscheidung als Sulfid in Frage. Pd kann als Glyoximat ausgewogen oder anschließend in metallisches Palladium umgewandelt werden.

Barbara Grüttner.

Eine photometrische Bestimmungsmethode von Mikrogrammengen Palladium mit β-Furfuraldoxim und p-Bromanilin beschreibt E. W. Rice[3]. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift ist das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich von 2—6 μg Pd/ml erfüllt. Das Farbmaximum wird nach 50 min erreicht, bleibt für 25 min konstant und verblaßt dann langsam. Bromide, Jodide und Cer stören. Ag, Hg und Pb müssen als Chloride abgetrennt werden. $AuCl_3$ wird durch das Fällungsmittel zu metallischem Gold reduziert und muß ebenfalls vor der Pd-Fällung ent-

[1] Analyst (London) **64**, 2 (1939); vgl. diese Z. **121**, 361 (1941).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1617—1621 (1953). Nation. Bur. Standards, Washington, D. C. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1995 –1997 (1952). Creighton Univ. School of Medicine, Omaha, Neb. (USA).

fernt werden. Ein Überschuß des Fällungsmittels muß sorgfältig ausgewaschen werden, da er die gleiche Farbreaktion ergibt. Der relative Analysenfehler wird mit etwa 2,8% angegeben. *Ausführung.* 1,00 ml der unbekannten, etwa 12–60 μg Palladium enthaltenden Lösung wird in einem konischen, graduierten Zentrifugenglas mit Salzsäure versetzt, so daß der Gehalt etwa 3–10 Vol% beträgt. Durch Zufügen von 0,02 ml frisch bereiteter, 10%iger alkoholischer Lösung von β-Syn-Furfuraldoxim wird das Palladium gefällt, zentrifugiert und 30 min oder länger stehen gelassen. Nun fügt man 1 Tropfen Tween 20 (Polyoxyalkylenäther von Laurinsäureester) zu, um das Kriechen des Niederschlags zu verhindern, schüttelt durch und zentrifugiert 10 min lang. Danach saugt man, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, die überstehende Flüssigkeit vorsichtig durch eine Capillare ab. Man wäscht 2mal mit je 1 ml 1%iger eisgekühlter Salzsäure, dann einmal mit eiskaltem Wasser, fügt jedesmal 1 Tropfen Tween 20 zu, schüttelt gut durch und zentrifugiert 10 min lang. Man versuche die Waschflüssigkeiten weitestgehend vom Niederschlag zu entfernen. Der Palladiumoximniederschlag wird unter kräftigem Schütteln durch Zugabe einer bestimmten Menge Eisessig (2,00—15,00 ml) gelöst, so daß etwa 2—6 μg Pd/ml enthalten sind. Daneben wurde eine Palladium-Standardlösung mit etwa 45 μg/ml gefällt und der Komplex in 10,00 ml Eisessig gelöst. 1,00 ml Abnahme von den unbekannten Proben und der Standardprobe werden in Küvetten pipettiert, genau 5 ml 2%ige p-Bromanilinlösung in 80%iger Essigsäure (im Kühlschrank 3—4 Tage haltbar) zugegeben, umgeschüttelt, genau 5 min in einem Wasserbad von 70° C gehalten und danach 2–3 min in kaltem Wasser abgekühlt. Nach 55 min langem Stehen im Dunkeln bei Raumtemperatur wird die Rosafärbung gegen einen Reagenzienblindansatz bei 520 mμ gemessen. H. Pohl.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Einwertige Alkohole können nach A. Siegel und K. Schlögl[1] als saure Ester zweibasischer Säuren *papierchromatographisch* getrennt und auf dem Chromatogramm mit Hilfe des *Fluorescenzindicators Umbelliferon* im UV-Licht sichtbar gemacht werden. Verf. benutzen die 3-Nitrophthalate und die Diphenate der Alkohole; als Lösungsmittel eignet sich Isoamylalkohol — konz. Ammoniak — Wasser (30 : 15 : 5), als Sprühreagens eine 0,025%ige Umbelliferonlösung oder 0,02%ige 4-Methylumbelliferonlösung in 33%igem Äthanol, die mit einigen Tropfen Ammoniaklösung auf p_H 8—9 gehalten wird. Die sauren Ester erscheinen im UV-Licht als schwarze Flecke auf hellblauem Untergrund. – *Darstellung der 3-Nitrophthalate*: etwa 0,4 g 3-Nitrophthalsäureanhydrid werden mit 0,2—0,3 ml Alkohol oder Alkoholgemisch im Röhrchen eingeschmolzen und 30 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung zweimal durchgeschüttelt. Aus der Sodalösung werden die Nitrophthalate mit Salzsäure gefällt. Die *Diphenate* werden durch 2stündiges Erhitzen der genannten Mengen Diphensäureanhydrid und Alkohol in zugeschmolzenen Kugelrohren dargestellt, aus denen sie nach dem Öffnen im Vakuum destilliert werden. Sie gehen bei 0,003 Torr zwischen 175° C (Methanol) und 230° C (Phenylpropanol) als zähglasige Öle über. Man chromatographiert je 30—50 μg jeder Komponente in ätherischer oder acetonischer Lösung bei einer Laufstrecke von 30 cm. Die Chromatogramme werden einige Zeit bei Zimmertemperatur und anschließend 15—20 min bei 140 bis 150° C zur Zersetzung der Ammoniumsalze getrocknet. Zum Nachweis kleiner Mengen eines Alkohols in einem anderen eignen sich vor allem die Diphenate, da bei

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 383–389 (1953). II. Chem. Lab., Univ. Wien.

diesen im Gegensatz zu den 3-Nitrophthalaten keine isomeren Halbester entstehen können. Es gelang der *Nachweis von Methanol in Äthanol* (bis zu 0,5% Methanol herunter) und die *Auftrennung von technischem Fuselöl.*

R_f-Werte von 3-Nitrophthalaten und Diphenaten.

Alkohol	3-Nitrophthalate	Diphenate	Alkohol	3-Nitrophthalate	Diphenate
Methanol	0,15	0,24	Pentanol-2	0,59	0,58
Äthanol	0,26	0,37	Cyclopentanol	0,49	0,55
Propanol-1	0,42	0,48	Hexanol-1	0,67	0,65
Propanol-2	0,35	0,47	Cyclohexanol	0,57	0,62
Butanol-1	0,55	0,56	Heptanol-1	0,70	0,69
2-Methyl-propanol-1	0,53	0,55	Benzylalkohol	0,50	0,49
Butanol-2	0,48	0,54	2-Phenyl-äthanol-1	0,52	0,56
Pentanol-1	0,64	0,61	3-Phenyl-propanol-1	0,55	0,60
2-Methyl-butanol-1	0,61	0,59	Allylalkohol	0,32	0,41
3-Methyl-butanol-1	0,63	0,60	Zimtalkohol	0,50	0,53

H. Sperlich.

Für die Bestimmung tertiärer Alkohole durch Acetylieren entwickelt H. Ott[1] eine neue praktische Methode, die folgende Arbeitsweise erfordert: In einen 60 ml-Acetyliermeßkolben gibt man z. B. 5 ml Linalol, 10 ml reines Pyridin und 30 ml 98%iges Acetanhydrid sowie einige trockene Siedesteinchen. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers erwärmt man 15—20 min bis zum schwachen Sieden, das man 5 Std beibehält. Dann bereitet man ein Dekantiergefäß (Squibbs-Typ) mit 350 ml Wasser vor. Das acetylierte Produkt kühlt man ab, gibt es in dieses Gefäß, das man verschließt und dessen Inhalt man heftig schüttelt und absetzen läßt. Die wäßrige Lösung zieht man ab und wäscht das Produkt mit 100 ml 1%iger wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach erneutem Absetzen und Trennen gießt man das Acetat durch einen mit einem Wattepfropfen versehenen Trichter in einen 25 ml-Erlenmeyer-Kolben. Man trocknet und verseift eine Probe des Produktes nach bekannter Vorschrift. Je nach dem untersuchten Alkohol zeigen die Ergebnisse eine geringe Abweichung gegenüber denen der klassischen Methoden. Da die Reproduzierbarkeit aber gut ist, kann man die Ergebnisse mathematisch korrigieren. Der zu benutzende Faktor ist für jeden Alkohol gesondert zu ermitteln. Es empfiehlt sich, die Erhitzung über einem in der Mitte mit Metalleinlage versehenen Drahtnetz vorzunehmen, zum gleichmäßigen Kochen einen Schwarzblechzylinder über einen Kolben zu stülpen und das Waschen mit salzhaltigem Wasser zur Beschleunigung des Absetzens durchzuführen. Zum Trocknen kann an Stelle des üblichen Natriumsulfats Natriumhydrogencarbonat verwendet werden.

H. Freytag.

Zum Tüpfelnachweis von Aldehyden kann nach L. M. Kulberg und I. S. Mustafin[2] mit Erfolg *Dimedon* (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion) verwendet werden. Die bei der Kondensation von *Dimedon* mit Aldehyden entstehenden wenig löslichen Komplexverbindungen besitzen Enolcharakter und reagieren sauer. Der Nachweis des sauren Charakters erfolgt mit Gleichgewichtssystemen, welche beim Lösen von Silberchromat ($Ag_2CrO_4 + 4\ NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4$) in ammoniakalischer oder Äthylendiamin-Lösung entstehen. Das Gleichgewicht dieser

[1] Helv. chim. Acta **37**, 786—787 (1954). Lab. Chim. anal. L. Givaudan & Cie, S.A., Genf-Vernier (Schweiz).

[2] Ž. anal. Chim. **8**, 122—126 (1953) [Russisch]. Univ. Saratov.

Lösungen wird durch den Verbrauch an Ammoniak oder Äthylendiamin nach links verlegt, wobei rotbraunes Silberchromat ausfällt. — *Ausführung.* Reagenzien: 1. Dimedonlösung. Man löst Dimedon in siedendem Wasser und filtriert die Lösung nach dem Abkühlen. 2. Gleichgewichtslösungen. Frischgefälltes Silberchromat wird 10 min mit 1%igem Ammoniak bzw. mit 1%iger Äthylendiaminlösung geschüttelt, die Lösungen werden filtriert und in dunkler Flasche aufbewahrt. Zur Durchführung der Reaktionen werden auf einem Filterpapier 8 Punkte mit einem Bleistift markiert. Auf 2 Punkte wird je 1 Tropfen Dimedonlösung, auf 4 weitere je 1 Tropfen Dimedonlösung und Analysenlösung, auf die 2 letzten je 1 Tropfen Analysenlösung aufgetragen. Die feuchten Flecken werden getrocknet, das Papier dann 30 sec in 30° C warmes Wasser getaucht, mit dest. Wasser gewaschen und zwischen 2 Filterpapieren getrocknet. Auf das noch feuchte Papier trägt man auf die markierten Punkte je 1 Tropfen einer der beiden Reagenslösungen auf. Hierbei färben sich die Dimedonflecken überhaupt nicht oder nur schwach braun, die Kontrollaldehydflecken färben sich überhaupt nicht hellgelb, oder verschieden intensiv braunrot. Diese Färbung weist auf die Anwesenheit von großen Mengen in Wasser unlöslicher Säuren hin. Die Flecken von Dimedon- mit der Analysenlösung färben sich bei Anwesenheit von Aldehyden intensiv rotbraun bis blutrot, wobei oft noch an der Peripherie die Bildung gefärbter Ringe oder Sektoren beobachtet wird. In Anwesenheit von Formaldehyd wird der mit Äthylendiamin erhaltene Fleck nach 8—10 min schwarz infolge Abscheidung von metallischem Silber. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt bei Nachweis von:

Aldehyd	Empfindlichkeit in μg		Grenzverdünnung	
	mit NH_3	mit $C_2H_4(NH_2)_2$	mit NH_3	mit $C_2H_4(NH_2)_2$
Formaldehyd	1	1	1 : 2000	1 : 2000
Citral	4	3	1 : 500	1 : 665
β-Oxynaphthoealdehyd	25	3	1 : 80	1 : 665
Valerianaldehyd . . .	50	2	1 : 40	1 : 1000
m-Oxybenzaldehyd . .	50	2,5	1 : 40	1 : 800
p-Zimtaldehyd	60	5	1 : 33	1 : 400
Furfurol	2000	2000	1 : 10	1 : 10

Die großen Empfindlichkeitsunterschiede sind bedingt durch die verschiedene Löslichkeit der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Dimedon. — Die Empfindlichkeit ist bei Anwendung von Äthylendiaminreagens höher als bei Ammoniakreagens. — *Anwendungsbeispiele.* Beim Nachweis von *Formaldehyd im Methylalkohol* beträgt die Empfindlichkeit 3—4 μg. Um *Methylalkohol in Aceton* nachzuweisen, wird Methylalkohol in Gegenwart von CuO zu Formaldehyd oxydiert und dieser wie oben bestimmt. *Zum Nachweis von Glycerin* in wäßrigen Lösungen überführt man es in Acrolein. 1 Tropfen 1%iger Glycerinlösung gibt eine sehr deutliche Reaktion. *Zum Nachweis von Vanillin in Vanille* werden einige Milligramm Vanille 1—2 min mit 3—5 Tropfen Äthylalkohol erwärmt und 1 Tropfen der erhaltenen Lösung wird auf Aldehyd geprüft. A. Trofimow.

Über die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Form der Dinitro-2,4-phenylhydrazone stellten C. Duval und N. Dat Xuong[1] Versuche an. 14 Aldehyde und 19 Ketone wurden in überschüssigem Äthanol in der Wärme gelöst und 5 -15 min am Rückflußkühler mit einem Überschuß an Dinitro-2,4-phenyl-

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **10**, 520—522 (1954). École Nation. Supérieure Chimie, Paris.

hydrazin erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Hydrazon wurde zentrifugiert, mit Alkohol zur Entfernung des Reagensüberschusses gewaschen und dann auf der Thermowaage allmählich bis zum Schmelzen erhitzt. Mit 2 nicht wichtigen Ausnahmen sind alle Hydrazone bis zum Schmelzpunkt gewichtskonstant. Man kann sie also nach dem Aufbewahren im Vakuumexsiccator bei Raumtemperatur, oder nach etwa 10 min langem Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 20° C und dem Schmelzpunkt zur Wägung bringen. H. Kurtenacker.

Für die Mikrobestimmung von Carbonylgruppen mit nitrosubstituierten Phenylhydrazinen geben W. Schöninger, H. Lieb und K. Gassner[1] zur Ergänzung ihrer früher erschienenen vorläufigen Mitteilung[2] ausführlichere Arbeitsvorschriften mit Beleganalysen. Barbara Grüttner.

Über die Anwendung der Ultrarotspektroskopie auf die Untersuchung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sowie gesättigten und ungesättigten aliphatischen Estern berichtet J. Lecomte[3]. An einer Reihe von Beispielen mit Wiedergabe der UR-Spektren wird der Einfluß der Doppelbindungen diskutiert. Das Gebiet bei 3,3 μ entspricht den CH- oder CH_2-Banden, bei 6,06 μ liegen C- C-Banden, während sich das Gebiet bei 10,0—11,11 μ gut zur Feststellung der Cis-Transisomerie eignet. Die Transstellung wird bei ungesättigten Säuren durch ein Maximum bei 10,36—10,95 μ angezeigt. Die gesättigten und ungesättigten Ester mit ihrer CO-Gruppe haben ihr charakteristisches Gebiet bei 5,81—5,74 μ. Bei der Strukturbestimmung von Estern ungesättigter Fettsäuren wird die starke Bande bei 10,75 μ herangezogen. Ferner wird darauf hingewiesen, daß sich die UR-Spektroskopie erfolgreich zur Feststellung der fortschreitenden Hydrierung dieser Ester anwenden läßt, was an einigen Beispielen mit wiedergegebenen Spektren bewiesen wird. Außerdem läßt sich die UR-Spektroskopie zur Unterscheidung der Ester mehrwertiger Säuren und Alkohole heranziehen. H. Pohl.

Neue Farbreaktionen auf Oxalate und Sulfite, die A. P. Krešков, S. S. Vilborg und K. I. Filippova[4] beschreiben, beruhen auf der Bildung von charakteristischen braunen, kristallinen Niederschlagen oder Trübungen von der Zusammensetzung: $(Cu^{2+}[C_{12}H_8(NH_2)_2]_n)C_2O_4$ bzw. $(Cu^{2+}[C_{12}H_8(NH_2)_2]_n)SO_3$, bei der Umsetzung mit Kupfer(II)-acetat und Benzidin. Die Reaktion kann durchgeführt werden im Reagensglas, auf einer Porzellanplatte und auf Filterpapier. — *Im Reagensglas* gibt man zu 1 ml 0,5%iger Benzidinlösung in 5%iger Essigsäure 1 ml neutrale oder schwach essigsaure Analysenlösung, und nach der Bildung des weißen Niederschlages von Benzidinsalz 1 ml 0,2 n Kupferacetatlösung. Erwärmung auf dem Wasserbad beschleunigt die Reaktion. Bei Durchführung der Reaktion *auf dem Filterpapier* ist es zweckmäßig, konzentriertere, nämlich 1%ige Benzidinlösungen in 5%iger Essigsäure zu verwenden. Man bringt 1 Tropfen dieser Lösung auf das Filterpapier, gibt 1 Tropfen Analysenlösung und danach 1 Tropfen 0,2 n Kupferacetatlösung zu. Bei Anwesenheit von Oxalat- bzw. Sulfit-Ionen entsteht sofort ein brauner Fleck. Der pH-Wert der Analysenlösung muß zwischen 3,5 und 5 liegen. Es können im Reagensglas noch 0,15 mg ml, auf der Tropfplatte 20 μg Oxalat-Ionen nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Sulfit-Ionen beträgt 0,3—0,4 mg/ml. In Gegenwart von Sulfat-Ionen wird mit Benzidinüberschuß und in der Wärme gearbeitet. In Gegenwart von störenden Anionen

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 434—446. Univ. Graz.

[2] Schöninger, N., und H. Lieb: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 165 (1951); vgl. diese Z. **136**, 221 (1952).

[3] Fette u. Seifen **56**, 23—28, 100—105 (1954). Lab. Rech. Phys., Sorbonne, Paris.

[4] Ž. anal. Chim. **8**, 306—310 (1953) [Russisch]. Chem. technol. Inst., Moskau.

wird zum Nachweis von Oxalat-Ionen mit Calciumsalzlösung in essigsaurer Lösung gefällt. Auf den gewaschenen Niederschlag läßt man je 1—2 Tropfen essigsaurer Benzidinlösung und Kupferacetatlösung in der Wärme einwirken, wobei sich der Niederschlag braun färbt. Diese Reaktion kann auch auf Filterpapier durchgeführt werden. Man trägt auf das Filterpapier 1 Tropfen n Essigsäure und 1—2 Tropfen 0,5 n Calciumacetatlösung. Das Papier wird leicht getrocknet, vorsichtig mit Wasser gewaschen, danach wird 1 Tropfen Benzidinlösung und 1 Tropfen Kupferacetatlösung aufgetragen. In Gegenwart von Oxalat-Ionen entsteht eine braune Färbung. Salze der Essig-, Wein-, Bernsteinsäure und andere organische Säuren geben die Reaktion nicht. Stoffe, die Benzidin oxydieren, oder mit Kupferlösung ausfallen, stören die Reaktion. A. Trofimow.

Die quantitative Bestimmung quaternärer Ammoniumbasen nach C. Simon-Dorlet[1] erfolgt durch Fällung mit Dipikrylamin (2,4,6-Hexanitrodiphenylamin) (DPA) in alkalischem Milieu[2]. Zur Herstellung des Fällungsmittels gibt man 1,2 g DPA und 500 mg MgO in 40 ml Wasser, schwenkt $^1/_4$ Std um und filtriert nach 24stündigem Stehen. 5 ml einer wäßrigen Lösung mit 150—350 μg der zu bestimmenden Ammoniumbase werden nach Alkalisieren mit 1,5 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung mit 1 ml DPA-Lösung versetzt. Nach 30 min langem Stehen in Eis wird der gebildete Niederschlag durch eine Glassinternutsche abfiltriert und in redestilliertem Aceton gelöst. Die optische Dichte der intensiv gelborange gefärbten Acetonlösung gehorcht dem Lambert-Beer-Gesetz und wird mit Filter 430 mμ photometriert. Das Original enthält Diagramm und Tabellen für *Tetraäthylammoniumbromid (Tetranium)*, *Pentamethoniumbromid (Penthonium)*, *N-3-pentamethyl-N-N'-diäthyl-3-azopentylen-1,5-diammoniumdibromid (Pendiomid)* und *Decamethoniumjodid (Syncurin)*. Der Fehler beträgt 1 bis höchstens 3%. K. Söllner.

Für die Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern beschreibt H. G. Wager[3] eine Verbesserung der von N. Nelson[4] vorgeschlagenen Methode, die darauf beruht, daß die durch Reaktion mit den Zuckern gebildeten Cu^I-Ionen mit Arsenmolybdatlösung eine blaue Färbung bilden, welche photometrisch gemessen wird. *Ausführung.* Die Apparatur besteht aus mehreren hintereinander geschalteten graduierten Reagensgläsern, die mit Gummistopfen mit doppelter Bohrung versehen sind. Durch die Bohrungen sind T-Rohre geführt, wovon das eine in die Flüssigkeit ragt und zum Durchleiten von Stickstoff dient. Man gibt in jedes Glas 5 ml der Zuckerlösung und 2 ml Kupferreagens (0,02 m in bezug auf Kupfersulfat, 0,1 m Natriumcarbonat, 0,2 m Natriumhydrogencarbonat und 0,05 m Natriumkaliumtartrat). Dann läßt man 10 min Stickstoff durch die Lösungen strömen. Nachdem die Lösungen von Sauerstoff befreit sind, stellt man den Stickstoffstrom so ein, daß er über die Lösungen strömt und setzt die Gläser für 10 min in kochendes Wasser, dann für 3 min in fließendes kaltes Wasser. Hierauf gibt man in Abständen von genau 2 min in jedes Glas 1 ml Arsenmolybdatreagens nach Nelson[2]; hierfür zieht man das Glas nur soweit vom Stopfen ab, daß man gerade eine Pipette einführen kann, dann befestigt man das Glas wieder und schüttelt. Nach genau 24 min mißt man nach Auffüllen auf 25 ml die Extinktion unter Benutzung eines Dunkelrotfilters Ilford Nr. 608. Es wird ein Blindwert für Wasser mitgemessen. 100 μg

[1] J. Pharmac. Belgique, N.S., 8, 106—111 (1954). Freie Univ., Brüssel.

[2] Vgl. auch C. Simon-Dorlet, J. Pharmac. Belgique, N.S., 8, 146 (1953); vgl. diese Z. **141**, 311 (1954).

[3] Analyst (London) **79**, 34—38 (1954). Univ. Cambridge u. Dept. Scient. Ind. Res.

[4] J. biol. Chemistry **153**, 375 (1944).

Zucker konnen mit einem Fehler von $\pm 1\%$, 10 μg mit einem Fehler von $\pm 3\%$ bestimmt werden. Die genaue Beschreibung der Apparatur findet man im Original.

BARBARA GRÜTTNER.

Eine schnelle Methode der Kohlenhydratbestimmung bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, Asche und anderer nichtoxydierbarer Substanzen läßt sich nach H. F. LAUNER und Y. TOMIMATSU[1] durch Oxydation der Substanz mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung und potentiometrische Rücktitration des Dichromatüberschusses mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung durchführen. Durch Chromsäure werden unter den Versuchsbedingungen organische Verbindungen mit OH-Gruppen darunter die Kohlenhydrate leicht und vollständig oxydiert. Bei anderen organischen Stoffen treten große Unterschiede in der Oxydierbarkeit auf. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0{,}5\%$. — *Ausführung:* Die Einwaage soll so bemessen sein, daß etwa 80% des eingesetzten Dichromats zur Oxydation verbraucht werden. Man gibt zur Substanz 25 ml 1,835 n Kaliumdichromatlösung und fügt dann langsam (innerhalb 10—15 sec) 10 ml konzentrierte Schwefelsäure (D 1,84) unter Rühren zu. Nach weiteren 15 sec gibt man schnell 30 ml der Schwefelsäure zu, verdünnt nach 10 min mit 150 ml Wasser, läßt 10 min stehen und titriert mit 0,5 m Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung in 0,2 m Schwefelsäure (Lösung ist instabil und muß immer neu eingestellt werden) potentiometrisch mit Platin- und Kalomelelektrode zurück. —

Das vorstehend beschriebene Verfahren eignet sich nach einer weiteren Mitteilung von H. F. LAUNER und Y. TOMIMATSU[2] auch zur genauen *Bestimmung von Cellulose*, die vor der Behandlung nicht gelöst werden muß. Die Oxydation erfolgt auch im heterogenen System quantitativ. Das gleiche gilt für *Stärke*.

K. BRODERSEN.

Die spektrophotometrische Bestimmung des o-Phenylphenols kann nach P. H. CAULFIED und R. J. ROBINSON[3] mit Hilfe von *Titansulfat* erfolgen. o-Phenylphenol kann von begleitenden Substanzen durch Wasserdampfdestillation oder durch Herauslösen mit Aceton oder Äther getrennt werden. Aus sauren wäßrigen Lösungen wird es mit Äther extrahiert. Das Lösungsmittel wird verdampft und der feste Rückstand wird für 0,5—4,0 mg mit 25 ml des Titanreagenses umgesetzt. Dieses wird durch mehrstündiges Erhitzen von 0,45 g TiO_2 in 1 l konz. Schwefelsäure hergestellt. Die Mischung wird 5 min gerührt, um die Probe aufzulösen und die Farbe zu entwickeln. Die optische Dichte wird bei 450 mμ gegen eine Vergleichslösung von konz. Schwefelsäure, die annähernd die gleiche Menge o-Phenylphenol enthält, gemessen. Der Gehalt der unbekannten Probe an o-Phenylphenol wird mit einer Eichkurve ermittelt, die im Bereich von 4—160 μg o-Phenylphenol je Milliliter Titanreagens eine Gerade ist. Die Bestimmung von o-Phenylphenol in *gegerbtem Schafleder* ergab Werte mit einem Fehler von $\sim 1{,}5\%$. Der gefärbte Komplex enthält Titan und o-Phenylphenol im Molverhältnis 1 : 1. Auch zahlreiche andere Phenole reagieren mit dem Titanreagens. BARBARA GÜTTNER.

Zur Bestimmung von Diphenyloxindol und seiner Acetylderivate beschreiben E. KAHANE und O. SACKUR[4] ein *colometrisches Verfahren*. In alkalischem Medium geben diese Stoffe mit *Kaliumcyanoferrat(III)* eine Rotfärbung. Die anscheinend auf Aurinbildung beruhende Färbung tritt erst nach gewisser Zeit ein (vermutlich nach Lactamaufspaltung und nach Hydrolyse bei den Acetylderivaten), erreicht ein Intensitätsmaximum und geht dann langsam wieder zurück. In Dioxan

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1767—1769 (1953). West. Region. Res. Lab., Albany, Calif.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1769—1774 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 982—983 (1953). Univ. Seattle Wash. (USA).

[4] Ann. pharmac. franç. **11**, 103—109 (1953).

werden 0,125—1,5 mg Diacetyldiphenyloxindol je Milliliter gelöst und 1 ml der Lösung mit einem Reagens aus jeweils 2 g K_2CO_3 und 2 g $K_3Fe(CN)_6$ im Liter auf 50 ml gebracht und umgeschüttelt. Nach 5—10 min wird bei 20° C mit einem Elektrophotometer nach Meunier mit Grünfilter colorimetriert. Der Zeitpunkt des Auftretens des Intensitätsmaximums hängt weitgehend von der mengenmäßigen Reagenszusammensetzung ab. Die Diacetyldiphenyloxindol- und die Dioxankonzentrationen beeinflussen ebenfalls das Intensitätsmaximum der Färbung, die dem Beerschen Gesetz nicht folgt. Die Aufstellung von Eichkurven und die genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen sind daher notwendig. Diphenyloxindol und sein Di- wie Triacetylderivat geben für äquimolekulare Mengen quantitativ gleiche Colorimetrieresultate, so daß unter der Bedingung einer Berücksichtigung der Mol.-Gew. die gleichen Eichkurven verwendet werden können. H. Christensen.

Zur Bestimmung von Pyridincarbonsäurehydraziden geben E. Kahane und O. Sackur[1] einige Methoden an, die allgemein anwendbar sind. Sie nehmen Bezug: 1. auf die gemeinsamen, schwach basischen Eigenschaften, 2. auf die leichte Oxydierbarkeit und 3. auf die Methylaminabspaltung durch alkalische Permanganatoxydation nach vorheriger Methylierung des kerngebundenen Stickstoffs der Pyridinsäurehydrazide. *Acidimetrisch* läßt sich z. B. Nicotinsäurehydrazid in *wasserfreiem, essigsaurem Medium* mittels einer Perchlorsäurelösung gegen Methylviolett gut titrieren. Es werden dabei quantitativ der heterocyclische Stickstoff und derjenige des Hydrazids erfaßt, der 2 H-Atome trägt. Zur *Oxydimetrie* kann die Titration mit Natriumhypobromit herangezogen werden (Indicator Methylrot), bei den symmetrischen Dialkylhydraziden jedoch nur nach vorheriger Hydrolyse, die quantitativ recht schwierig durchzuführen ist. Die Bestimmung durch *Methylierung des heterocyclischen Stickstoffs* und Methylaminbildung verläuft quantitativ, wenn der Hydrazidstickstoff vorher beseitigt wurde, was leicht zu erreichen ist, wenn man eine oxydimetrische Titration mit NaOBr vorausgehen läßt und dann genau neutralisiert. Im Original findet man eine genaue Arbeitsvorschrift.

H. Christensen.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. H. Hopff, A. Müller und F. Wenger: *Die Polyamide.* XII, 423 Seiten mit 80 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954. Preis geb. DM 43.20.

Das große Gebiet der Polyamide, zu denen Nylon und Perlon gehören, ist in dem vorliegenden Werk zum ersten Male zusammenfassend dargestellt. Der Stoff ist in drei Teile gegliedert, nämlich in die Chemie der Polyamide, Polyamide als Kunststoffrohstoffe und Polyamide als textile Rohstoffe. Jedem Teil ist ein ausführliches Register der in- und ausländischen Patente angefügt. Der wesentliche Inhalt der einzelnen Patente ist stichwortartig angegeben. Am Schluß des 1. Teils befindet sich auch ein kurzer Abschnitt über die einschlägigen chemischen Analysenmethoden.

A. Kurtenacker.

Luft. *Zur Bestimmung kleiner Mengen olefinischer Kohlenwasserstoffe mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen* verwendet R. D. MacPhee[2] die Grünfärbung, die bei der Einwirkung dieser Verbindungen auf Molybdat eintritt. Die Luft wird zunächst durch ein Rohr mit alkalischer Füllung (Ascarit) geleitet, um saure Bestandteile,

[1] Ann. pharmac. franç. **11**, 175—182 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 221—225 (1954). County Air Pollution Contr. Distr., Los Angeles, Calif. (USA).

wie CO_2, NO_2 zu entfernen und dann in eine Kühlfalle, die mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wird, wobei alle Olefine, mit Ausnahme von Äthylen und Propylen, verflüssigt werden. Die wieder vergasten Olefine läßt man auf das Molybdatreagens einwirken. Die auftretende blaugrüne Farbe wird bei λ = 685 mμ gemessen. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Luft wird etwa 1 Std lang mit der Geschwindigkeit 3 l/min durch ein Rohr mit gekörntem Ascarit in eine Falle geleitet, die mit flüssigem Sauerstoff gekühlt ist. Der flüssige Sauerstoff wird dann durch flüssigen Stickstoff ersetzt und die Apparatur auf 5 mm Hg evakuiert, um O_3 und CO zu entfernen. Das Gefäß wird hierauf auf 60° C erwärmt und das Gas über Hopkalit in einen evakuierten 2 l-Kolben geleitet. Man gibt 20 ml Reagenslösung (s. u.) hinzu, schüttelt um, läßt 1½ Std bei 60 ± 2° C stehen, wobei nach ¾ Std und am Ende wieder umgeschüttelt wird. Nach 15 min wird die Lichtabsorption gemessen. Verwendet wurde ein Beckman DU-Quarzspektrophotometer mit einer Spaltbreite von 0,08 mm. Der Gehalt an Olefinen (C_3 und schwerer) errechnet sich nach der Gleichung:

$$\text{Teile je Million} = \frac{\text{Absorption bei 685 m}\mu \cdot \text{ml Reagenslösung} \cdot 9{,}7}{\text{Gasmenge in Liter}}$$

Mit den Reagenzien wird ein Blindwert ermittelt. — Die Reagenslösung wird erhalten aus 6,1 g Natriummolybdat, 25 ml Wasser, 0,35 ml 10%iger Palladiumsulfatlösung, 40 ml Eisessig und 40 ml konz. Schwefelsäure. Vor Sonnenlicht geschützt, ist die Lösung mehrere Wochen haltbar. G. Denk.

Ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Schwefelkohlenstoff in der Luft (z. B. der Arbeitsräume von Zellwollfabriken), das bis zu 6 μg CS_2/Liter mit einer Genauigkeit von ± 6% zu bestimmen gestattet, beschreiben zusammen mit einer für diesen Zweck neu entwickelten Apparatur E. Treiber und H. Koren[1]. Die Bestimmung beruht auf der bekannten Reaktion mit Kupfersalz unter Bildung von gelbgefärbtem Kupferdiäthyldithiocarbaminat, dessen Farbintensität bei 433 mμ gemessen wird. Das Reagens enthält 2,5 ml Diäthylamin, 20 ml Triäthanolamin, 0,05 g Kupferacetat in 1000 ml 90—95%igem Alkohol. *Bestimmung.* Nach 5 min langem Durchleiten der zu untersuchenden Luft durch das Reagens ist die größte Farbtiefe erreicht, die bei normaler Temperatur mehrere Stunden konstant bleibt. Eine im Original genau beschriebene *Anreicherungsapparatur* gestattet eine genau (± 2%) bestimmbare Luftmenge durch eine unter Luftabschluß in ein Reaktionsgefäß eingefüllte Reagenslösung durchzuleiten. Die Schnüffelleitung aus Polyvinylchloridschlauch soll nicht länger als 2 m sein. Bei höheren CS_2-Konzentrationen verwendet man zur Probenahme eine normale Gaspipette. Zur Erzielung hoher Genauigkeiten wurde von Verf. auch ein netzbetriebenes Spektralcolorimeter entwickelt, das mit zweifach verstärkter Photozellenspannung und einer bereits publizierten elektrischen Schaltung[2] arbeitet. Eine Bestimmung dauert 10 min.

K. Brodersen.

Zur Bestimmung des Diäthyl-p-phenylendiamins („Diamin") und seines Sulfates („Diaminsulfat") in der Luft wendet T. V. Soloveva[3] die Indophenolreaktion an. Bei gleichzeitiger Oxydation von Paradiaminen mit Phenolen wird Indophenol erhalten, dessen Blaufärbung gemessen wird. Man saugt die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 10 l/min durch einen Wattebausch, wäscht diesen erschöpfend mit je 5—10 ml Wasser bis zur negativen Reaktion auf Diaminsulfat, überführt

[1] Chemie-Ing.-Techn. **25**, 192—196 (1953). Univ. Graz und Zellwolle-AG., Lenzing (Österreich).

[2] Treiber, E., u. H. Koren, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 108 (1951).

[3] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 1, 47—48 [Russisch]. Lab. san.-epidem. Station, Moskau.

die Lösung in einen Meßzylinder und mißt das Volumen. 5 ml Lösung werden in ein Colorimetriergläschen gebracht und gleichzeitig wird eine Standardskala aus Diaminsulfatlösung mit Gehalten von 0,001—0,01 mg Diamin in 5 ml hergestellt. Zu sämtlichen Proben gibt man 0,1 ml 5%ige Phenollösung, 0,1 ml 10%ige Sodalösung und 0,1 ml 1%ige Chloraminlösung zu, mischt gut durch und vergleicht nach 15–20 min die Intensität der hellblauen Färbung. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,001 mg Diaminsulfat in 5 ml Lösung. Diamin besitzt im Gegensatz zu dem Sulfat eine merkliche Verdampfbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur.
A. Trofimow.

Titanlegierungen. *Für die Bestimmung von Calcium* trennen M. Codell, A. Cherney und G. Norwitz[1] das Titan mit Kupferron ab und extrahieren es mit Chloroform. Calcium wird nach Entfernung der anderen störenden Verunreinigungen in methanolhaltiger Lösung als Calciumsulfat gefällt und gewogen oder nach Auflösen mit Salpetersäure mit Stearat gefällt und nephelometrisch bestimmt. *Durchführung.* 1 g der Probe wird mit 25 ml Salzsäure (D 1,19) gelöst und mit 1 ml redestillierter Salpetersäure versetzt, die Lösung wird auf 10—15° C abgekühlt und in einen Schütteltrichter mit 200 ml 9%iger wäßriger, gekühlter Kupferronlösung versetzt und geschüttelt. Dann extrahiert man den Niederschlag mit 2 × 100 ml gekühltem Chloroform. Nach erneutem Zusatz von 5 ml der Kupferronlösung soll sich eine weiße Trübung bilden. Ist der gebildete Niederschlag noch gefärbt, so muß die Zugabe von Kupferronlösung und Extraktion mit Chloroform so oft wiederholt werden, bis sich die weiße Trübung bildet. Diese Trübung wird mit mehreren 50 ml-Portionen Chloroform extrahiert, bis beide Schichten wasserklar sind. Die wäßrige Schicht wird eingetrocknet, mit 25 ml Wasser wieder aufgenommen, mit redestilliertem Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 10 min mit H_2S behandelt. Nach dem Filtrieren dampft man die Lösung auf 20 ml ein, versetzt mit 10 ml redestillierter Salpetersäure und 1 ml konz. Schwefelsäure und dampft ein, bis die Schwefelsäure raucht. Hierbei muß alle organische Substanz zerstört sein, sonst gibt man erneut Salpetersäure zu und verdampft bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Man fügt 2,5 ml Wasser und 60 ml absolutes Methanol hinzu, läßt über Nacht stehen, filtriert durch Papier und verglüht zu $CaSO_4$. Falls weniger als 0,02% Ca in der Legierung vorliegt, filtriert man das Calciumsulfat durch einen Halbmikro-Gooch-Tiegel, löst den Inhalt mit 10 ml heißer 0,05 n Salpetersäure, versetzt mit 25 ml Ammoniumstearatreagens (siehe unten) und füllt auf 50 ml auf. Nach 15 min vergleicht man nephelometrisch bei 415 mμ mit einem Reagenzienblindwert, der genau so behandelt wurde. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Falls Wolfram, Aluminium, Chrom oder Mangan zugegen sind, müssen diese Elemente noch mit besonderen Methoden abgetrennt werden, bevor Calcium gefällt wird. *Stearatreagens:* 4 g Stearinsäure und 0,5 ml Ölsäure in 400 ml heißem 95%igem Alkohol werden mit 20 g Ammoniumcarbonat in 100 ml heißem Wasser versetzt. Nach Abkühlen gibt man 400 ml Alkohol, 100 ml Wasser und 2 ml redestillierte Ammoniaklösung hinzu.
Barbara Grüttner.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Bormengen in Titanlegierungen empfehlen M. Codell und G. Norwitz[2] das Verfahren mit 1,1′-Dianthrimid[3] nach Abdestillieren als Methylborat. *Ausführung.* 0,5 g des zu untersuchenden Materials

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1434—1436 (1953). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1446—1449 (1953).

[3] vgl. Ellis, G. H., E. G. Zook and O. Baudisch: Analyt. Chemistry **21**, 1345 (1949); Brewster, D. A.: Analyt. Chemistry **23**, 1809 (1951); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950); **138**, 390 (1953).

(Borgehalt bis zu 0,008%) bringt man in einen 300 ml-ERLENMEYER-Kolben (borfreies Glas), gibt 30 ml Wasser und 5 ml konz. Schwefelsäure (1,84) zu, verbindet mit einem Rückflußkühler und erhitzt auf einem Asbestdrahtnetz bis zur Lösung. Nach dem Abkühlen fügt man der Lösung 2 ml 30%ige H_2O_2-Lösung und 5 ml 3%ige Eisen(II)-sulfatlösung (in 6%iger Schwefelsäure) zu und erhitzt erneut unter Rückflußkühlung und zwar 10 min länger als zum Verschwinden der gelben Titanfärbung erforderlich ist. Nach dem Ausspülen des Kühlers mit wenig Wasser, bringt man in den Kolben 20 ml absolutes Methanol und destilliert in eine mit Eis gekühlte Vorlage (als Heizbad dient Trikresylphosphat) aus borfreiem Glas, bis keine Flüssigkeit mehr übergeht, aber noch keine SO_3-Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen wird die Destillation noch 2mal nach Zusatz von jeweils 50 ml absolutem Methanol wiederholt. In das Destillat bringt man 1 Plätzchen NaOH und 10 ml 28%ige borfreie Ammoniaklösung und verdampft zur Trockne. Nach dem Abkühlen wird die Glaswandung vorsichtig mit Wasser abgespült, erneut eingedampft, um den Rückstand nun in 2 ml konz. Schwefelsäure zu lösen. Nach Zusatz von 5 ml 0,02%iger Dianthrimidlösung (0,4%ige Stammlösung in konz. Schwefelsäure, mit konz. Schwefelsäure auf das 20fache verdünnt) erhitzt man im elektrischen Ofen 3 Std auf 90° C und füllt im Meßkölbchen mit konz. Schwefelsäure auf 25 ml auf. Man mißt bei 620 mμ und entnimmt den Borgehalt einer Eichkurve. Enthalten die Proben mehr als 0,008% Bor (bis 0,1%) so ist der Destillationsrückstand auf 500 ml aufzufüllen und die colorimetrische Bestimmung mit einem aliquoten Teil durchzuführen. J. KOCH.

M. CODELL und G. NORWITZ[1] bestimmen *kleine Mengen von Aluminium* ($< 0{,}25\%$) *in Titanlegierungen* colorimetrisch mit dem bekannten Reagens „Aluminon". Dabei wird Titan zunächst mit Kupferron gefällt, wobei auch gleichzeitig Fe, W und V mitgefällt werden. Wenn mehr als 1% Cr vorhanden ist, muß es als Chromylchlorid verflüchtigt werden. Das überschüssige Kupferron wird mit Überchlorsäure zerstört. — *Ausführung.* 1 g der Probe wird unter Erwärmen in Salzsäure gelöst, 1 ml Salpetersäure hinzugegeben, 1 min gekocht und im Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 10 ml mit 6 ml Salzsäure versetzt, auf 50 ml verdünnt und mit 6 ml einer 5%igen wäßrigen Kupferronlösung unter Rühren gefällt. Nach 5 min wird filtriert und mit verdünnter Kupferronlösung gewaschen (15 ml 5%ige Kupferronlösung + 50 ml Salzsäure + 435 ml H_2O). Nach Hinzufügen von 5 ml Salpetersäure und 3 ml Überchlorsäure wird das Filtrat eingedampft bis Nebel von $HClO_4$ entweichen. Ist mehr als 1% Chrom vorhanden, so wird es nun durch Zutropfen von Salzsäure verflüchtigt. Man dampft zur Trockne ein, spritzt die Gefäßwand ab, dampft wieder ein, spült mit 20 ml Wasser nochmals die Gefäßwand ab und engt auf 5 – 1 ml ein. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml der Aluminonlösung (siehe unten) hinzu, erhitzt 30 min auf dem Dampfbad, verdünnt nach dem Abkühlen im Meßkolben auf 100 ml und mißt bei λ = 540 mμ. Mit den Reagenzien muß ein Blindwert ermittelt werden. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Al in gleicher Weise aufgenommen. Das BEERsche Gesetz gilt bis zu einem Gehalt von 0,25% Al. Bechergläser, in denen Eisenbestimmungen durchgeführt wurden, sollen nicht verwendet werden. — *Die Lösung des Aluminiumreagenses* wird erhalten durch Auflösen von 0,7 g Aluminon in 400 ml Wasser und 140 ml einer 10%igen Lösung von Benzoesäure. Nach dem Verdünnen auf 700 ml wird mit 700 ml einer Pufferlösung versetzt die in 2 Litern 950 ml Ammoniak und 860 ml Eisessig enthält und die nach dem Verdünnen um das 20fache den p_H-Wert 5,25– 5,35 besitzen muß. Zur Aluminonlösung werden noch 700 ml einer 1%igen Gelatinelösung gegeben. Nach 3 Tagen ist die Lösung gebrauchsfertig und im Dunkeln monatelang haltbar. G. DENK.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1437—1438 (1953).

Die colorimetrische Kohlenstoffbestimmung bis zu Gehalten von 0,7% in Titan beschreiben M. Codell, G. Norwitz und O. W. Simmons[1]. Sie verwenden die Gelbfärbung, die beim Lösen der Carbide in Salpetersäure entsteht und die auch die Grundlage der bekannten Eggertz-Methode zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl bildet. — *Ausführung.* 1 g Probematerial wird unter Erwärmen in 20 ml Schwefelsäure (1 + 3) und 10 ml Fluorborsäure gelöst (280 ml 48–50%ige Flußsäure wird unter Eiskühlung und Schütteln in einer Polyäthylenflasche mit 130 g H_3BO_3 in kleinen Anteilen versetzt). Nachdem sich alles in Lösung befindet, spült man die Gefäßwände ab und fügt langsam unter Umschütteln 5 ml Salpetersäure (1 : 1) zu. Man kocht genau 1 min bei bedecktem Gefäß, kühlt dann unter fließendem Wasser, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, wäscht mit Wasser nach, füllt zur Marke auf und schüttelt durch. Die Messung der gelben Lösung erfolgt gegen einen Chemikalienblindansatz bei 450 mμ. Die Eichkurve wird mit Proben aufgestellt, deren Gehalte nach der Verbrennungsmethode ermittelt wurden. Die im handelsüblichen Titan vorkommenden Elemente wie Fe, Ni, Mn, Cu, Cr, V, Co, S, P usw. stören die Bestimmung nicht. Die erhaltene Gelbfärbung zeigt ein Maximum bei 415 mμ, für die Messung wurde aber 450 mμ als günstiger befunden. Die Färbung ist 3 Std konstant und läßt sich nicht mit Äther oder Chloroform extrahieren. Man nimmt als färbende Verbindung die Nitrographitsäure $[C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}]$ an. H. Pohl.

Zur colorimetrischen Siliciumbestimmung in Titanlegierungen schlagen M. Codell, Ch. Clemency und G. Norwitz[2] folgendes Vorgehen vor: Man löst die 0,005–1,5% Si enthaltende Probe in Fluorwasserstoffsäure, fügt Borsäure zur Maskierung des Fluor-Ions zu, oxydiert mit Kaliumpermanganat das Titan, hydrolysiert es durch 90minutiges Erhitzen im Wasserbad und zerstört gleichzeitig dadurch die Permanganatfarbe, filtriert, fügt Ammoniummolybdat zu, ferner Weinsäure, um Störungen durch kleine Phosphormengen zu vermeiden, überführt in Molybdänblau und colorimetriert bei 700 mμ nach $^1/_2$—1 Std. Die Genauigkeit beträgt ± 0,02%. — *Ausführung.* a) Für Legierungen, die weniger als 0,18% Si enthalten: In einer Polyäthylenflasche werden 0,5 g Probe mit 40 ml Wasser und 5 ml verdünnter Flußsäure (3 : 7) ohne Erhitzen über Nacht gelöst. Nach dem Zufügen von 100 ml Wasser und 4 g Borsäure gibt man 3%ige $KMnO_4$-Lösung tropfenweise bis zur Rosafärbung der Lösung und 5 Tropfen im Überschuß zu, erhitzt 90 min im siedenden Wasserbad unter gelegentlichem Umschwenken, läßt abkühlen, filtriert in einen 250 ml-Meßkolben, wäscht mit Wasser nach und verdünnt das Filtrat auf 200 ml. Nach 1 Std fügt man 10 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung zu, mischt, läßt 10 min bis zur Erreichung der Gelbfärbung stehen, fügt 5 ml 20%ige Weinsäurelösung und 3 ml Reduktionslösung (30 g $NaHSO_3$ + 1 g Na_2SO_3 + 0,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure in 200 ml) zu, verdünnt zur Marke und bestimmt innerhalb 30—60 min die Absorption bei 700 mμ gegen einen Blindversuch. — b) Für Legierungen, die 0,18—1,5% Silicium enthalten, verfährt man wie oben bis zur Filtration der Lösung in den 250 ml-Meßkolben, verdünnt zur Marke, entnimmt 25 ml, gibt diese in einen weiteren 250 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser auf 200 ml auf und verfährt nach Zugabe der Reagenzien wie oben. — Die Eichkurve wird mit $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ hergestellt. Bei Gegenwart von mehr als 7,5% Eisen und 10% Chrom erhält man zu niedrige Resultate. Ebenso wirken mehr als 0,75% Kupfer, 2,5% Nickel oder Kobalt, während mehr als 0,5% Phosphor ein zu hohes Resultat ergibt. Derartige Konzentrationen kommen jedoch in üblichen Titanlegierungen kaum vor.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 555—560 (1953).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1432—1434 (1953).

Für die Titanbestimmung in Titanmetall verwendet J. M. Thompson[1] das bekannte Verfahren von E. Knecht und E. Hibbert[2], das auf der Reduktion im Jones-Reduktor mit amalgamiertem Zink und der anschließenden Titration mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung in Gegenwart von SCN⁻ als Indicator beruht. Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadin werden entfernt, indem man das Titan (nach Zugabe von $FeCl_3$-Lösung) mit Lauge bei Gegenwart von H_2O_2 ausfällt. Die Genauigkeit beträgt ± 0,1%. — *Ausführung.* 0,2 g der Probe werden in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 15—25 g Kaliumhydrogensulfat und 10 Tr. konz.-Schwefelsäure 30 min vorsichtig erhitzt und dabei gut gemischt. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Salzsäure (1:1) zum Lösen der erstarrten Flüssigkeit verwandt. Hierauf kocht man 10 min mit 60—80 g amalgamiertem Zink, bringt unter Kohlensäureatmosphäre und völligem Luftabschluß alles auf einen Jones-Reduktor, wäscht mit 10 ml 10%iger Salzsäure nach, fügt schnell 20 ml einer NaSCN- oder KSCN-Lösung (400 g im Liter) dazu und titriert sofort mit 0,1 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung bis zum Auftreten der ersten bestehenbleibenden Gelbfärbung. — In der Originalarbeit ist eine sehr ausführliche Arbeitsvorschrift enthalten.

K. Brodersen.

Über eine colorimetrische Niob-Bestimmungsmethode in Titanlegierungen für Gehalte von 0,05—10% Nb berichten G. Norwitz, M. Codell und F. D. Verderame[3]. *Ausführung.* 0,5 g Probematerial wird in einem bedeckten Platintiegel mit 5 ml Wasser und dann tropfenweise langsam mit 50%iger Flußsäure und Salpetersäure (D 1,42) im Verhältnis 5 : 1 versetzt, bis die Probe gelöst ist. Man engt auf etwa 3 ml ein und gibt nach dem Abkühlen 3 ml Wasser sowie 3 ml Salzsäure (D 1,18) zu, überführt in ein 600 ml-Becherglas, das 100 ml 2%ige Tanninlösung enthält, gibt nochmals 2 ml Wasser sowie 2 ml Salzsäure in den Tiegel, reibt ihn mit einem Gummiwischer aus und spült in das Becherglas über. Nach Zusatz von 8 g Borsäure verdünnt man auf etwa 250 ml, hält bei bedecktem Glas 10 min im Sieden, läßt über Nacht absitzen, filtriert ab und wäscht mit Tanninwaschlösung (5 g Tannin + 25 ml konz. Salzsäure im Liter, täglich frisch bereitet) aus. Das Filter wird in das vorher mit 240 ml Wasser + 10 ml konz. Salzsäure + 2 g Tannin beschickte Becherglas zurückgegeben. Man kocht bei bedecktem Glas 15 min, läßt zwei Stunden absitzen, filtriert und wäscht wie vorher beschrieben aus. Der Niederschlag wird mit dem Filter bei Rotglut verascht und dann je nach Niobgehalt mit 2,5—5 g Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in 200 ml 1,2 m Weinsäurelösung ausgelaugt und im 500 ml-Meßkolben bei 20° C aufgefüllt. Man entnimmt einen aliquoten Teil (mit max. 0,16 mg Nb) in einen 50 ml-Meßkolben, fügt hintereinander *mittels Pipetten* 15 ml Salzsäure (2 : 1), 1 ml 2 m $SnCl_2$-Lösung sowie 10 ml Aceton zu und kühlt 15 min auf 20° C ab. Alsdann gibt man 10,0 ml 3 m KSCN-Lösung zu und füllt zur Marke auf. Nach 15 min Wartezeit wird gegen einen Chemikalienblindansatz bei 420 mμ gemessen. Die Eichkurve wird mit Niob-Testlösung (20 μg Nb/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Tantalgehalte von 0,5% stören noch nicht. Bei höheren Tantalgehalten werden Minder- oder auch Mehrbefunde erhalten. Wolfram bis zu 1% hat keinen Einfluß auf die Meßwerte. Alle übrigen Elemente, die in geringen Mengen in Titanlegierungen vorkommen, wie Fe, Cr, V, Mo, Si, Mn, Co, Cu, Ni, Sn, Mg, Ca, Al, B, P stören die Bestimmung nicht. Beleganalysen mit einem Niobgehalt von etwa 1% zeigen eine mittlere Abweichung von 0,015%.

H. Pohl.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1632—1634 (1952). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Newport, Del. (USA).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1549 (1903); vgl. diese Z. **43**, 625 (1904). — New Reduction Methods in Volumetric Analysis, S. 10, 70. London 1925.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 561—574 (1953).

Zur colorimetrischen Phosphorbestimmung in Titanlegierungen verwenden M. Codell und J. J. Mikula[1] die Blaufärbung die bei der Reduktion der Molybdänphosphorsäure auftritt. – *Ausführung.* 0,5 g der Probe werden im bedeckten Platintiegel mit 3 ml konz. Salpetersäure und 5—6 Tropfen 48%iger Flußsäure gelinde erhitzt. Wenn die Reaktion beendet ist, gibt man wieder 5—6 Tropfen Flußsäure hinzu und wiederholt das so oft, bis das gesamte Titan gelöst ist und etwa 3 ml Flußsäure zugesetzt sind. Dann versetzt man mit 5 ml konz. Schwefelsäure, raucht 3—4 min ab, gibt nach dem Abkühlen 7 ml Schwefelsäure (1 : 6) hinzu und spült in ein Becherglas. Man erhitzt zum Sieden, fügt 1,5 ml 3%ige $KMnO_4$-Lösung dazu, kocht 2 min, versetzt dann mit 1,5 ml 3%iger $NaNO_2$-Lösung und läßt 45 sec weiter kochen. Zur gekühlten Lösung gibt man 2,0 g NaF und füllt im Meßkolben auf 250 ml auf. Zu einem gegebenenfalls filtrierten, aliquoten Teil gibt man die gleiche Menge an Reagenslösung, die man unmittelbar vorher darstellt durch Mischen von 1 Volumen einer 8%igen Lösung von Ammoniummolybdat mit 4 Vol einer frisch bereiteten 3%igen NaF-Lösung, die 0,3% $SnCl_2$ enthält. Die Lösung wird 3 min in kochendes Wasser gestellt und die etwa 1 Std beständige Blaufärbung mit 650 mμ gegen Wasser als Vergleichslösung gemessen. Aus einer Eichkurve, die mit bekannten Mengen Ammoniumphosphat aufgestellt wird, kann der Prozentgehalt bis 0,12% direkt abgelesen werden, höhere Gehalte können durch Arbeiten in aliquoten Teilen erfaßt werden.

Über die Sauerstoffbestimmung im Titan nach der Vakuumschmelzmethode stellten W. M. Albrecht und M. W. Mallett[2] Untersuchungen an. Verwendet wurde die von M. W. Mallett und C. B. Griffith[3] für die Analyse von Molybdän entwickelte Apparatur, mit der bei 0,5 g Einwaage noch 0,001 Gew.% Sauerstoff erfaßt werden können. Die Versuche zeigen, daß man die besten Ergebnisse bei einer Einwaage von 0,2—0,5 g erhält. Die Abgabe des Sauerstoffs wird durch Zugabe von Zinn erleichtert, da dadurch eine bessere Verteilung des Metalls erreicht wird. Durch Gebrauch eines Tiegeldeckels wird Verlust an Material verhindert und die Temperatur im Tiegel gleichmäßiger. Der Fehler der Analyse beträgt im Durchschnitt etwa 6%. G. Denk.

Zur colorimetrischen Chrombestimmung in Titanlegierungen verwenden G. Norwitz und M. Codell[4] die Farbreaktion mit Diphenylcarbazid. *Ausführung.* 1 g Einwaage wird durch Erhitzen mit 25 ml verdünnter Schwefelsäure [50 ml H_2SO_4 (1,84)/Liter] und 160 ml Wasser gelöst, danach wird abgekühlt und auf etwa 300 ml verdünnt. Man fügt tropfenweise Wasserstoffperoxydlösung (auf 15 ml 30%iges H_2O_2/100 ml) zu, bis eben eine schwache Gelbfärbung von Titanperoxyd auftritt und erhitzt dann 1—2 min zum Sieden. Anschließend werden 10 ml 1%ige Silbernitratlösung, 20 ml 15%ige Ammoniumpersulfatlösung, dann 3%ige Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis die Lösung deutlich rosa ist. Man kocht 10 min, gibt, falls die Rosafärbung verschwinden sollte, noch Permanganatlösung nach, fügt 3 ml Salzsäure (1 : 3) zu und kocht weitere 10 min. Sollte die Permanganatfärbung nicht gleich verschwinden, werden noch 2 ml Salzsäure nachgegeben. Nach dem Abkühlen füllt man im 500 ml-Meßkolben bis zur Marke auf und läßt 30 min das Silberchlorid absitzen. Nun werden je nach Chromgehalt 1—5 ml in einen 50 ml-Meßkolben abgenommen, gegebenenfalls mit Schwefelsäure (1 : 20) auf 5 ml ergänzt,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1444—1446 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 401—402 (1954). Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio (USA).

[3] Trans. Amer. Soc. Metals, im Druck.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 546—554 (1953).

danach auf 40 ml verdünnt. 2,0 ml 0,25%ige täglich frischbereitete, alkoholische Diphenylcarbazidlösung zugesetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt gegen einen Blindwert bei 580 mμ und muß in 10—40 min nach Reagenszugabe beendet sein. Die Eichkurve wird mit Kaliumdichromattestlösung (10 μg Cr/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Fe, Mn, Mo bis 10%, W, V, Cu, Co, Ni, Al, Si, Ca, Mg, Sn bis 5%, B und P bis zu 1%, auch geringe C und N-Gehalte stören die Bestimmung nicht. Vergleichsanalysen verschiedener Titanlegierungen mit potentiometrisch bestimmten Cr-Gehalten stimmten gut überein. Die colorimetrische Methode ist für kleine Gehalte dem volumetrischen Verfahren besonders in Gegenwart von Vanadin überlegen.

Die Bestimmung von Molybdän in Molybdän-Titanlegierungen durch Sulfidfällung haben G. Norwitz und M. Codell bearbeitet[1]. — *Ausführung.* 1 g Probematerial wird in einem großen Platintiegel mit 10 ml Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt und durch Zugabe von 5 ml 48%iger Flußsäure in Lösung gebracht. Danach fügt man 1,5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, verdünnt auf 60 ml und erhitzt so lange, bis der gelbe Pertitansäurekomplex zerstört ist. Man spült in ein Becherglas über, verdünnt auf etwa 175 ml, fügt etwas Filterschleim zu und leitet 5 min im flotten Strom (1400 ml/min) und 10 min langsamer Schwefelwasserstoff durch. Nach dem Absitzen über Nacht filtriert man über ein Papierfilter und wäscht mit 1,5%iger, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure. Man verascht vorsichtig im Porzellantiegel bei 500° C und wägt als Molybdäntrioxyd aus. Zu Proben die mehr als 0,2% Wolfram enthalten, gibt man vor dem Schwefelwasserstoffeinleiten 25 ml 20%ige Weinsäurelösung zu, benutzt die obige Waschflüssigkeit unter Zusatz von 4 g Weinsäure l. Beleganalysen von synthetischen und Molybdän-Titanlegierungen mit Molybdängehalten von 0,25—10% zeigten eine maximale Abweichung von 0,06% vom Sollwert. Es wurden der Säuregehalt, die Waschwasserzusammensetzung, die H_2S-Einleitungsgeschwindigkeit und -Menge, die Veraschungstemperatur und -Zeit, der Einfluß der Wertigkeit des Molybdäns auf die Fällung und der Einfluß der Störelemente kritisch untersucht. 0,1 g Cr, Al, Mn und Fe, 0,05 g Ni, Co, Mg, V, Si und 0,01 g B haben keinen Einfluß auf das Ergebnis. 0,05 g W können durch 5 g Weinsäure in Lösung gehalten werden. Sn fällt zusammen mit Mo, ist aber in den Mo-Ti-Legierungen selten vorhanden. H. Pohl.

Zur polarographischen Bestimmung von 0,003—5% Molybdän in Titanlegierungen wird nach Angabe von M. Codell, J. J. Mikula und G. Norwitz[2] die Probe von etwa 1 g zunächst mit 30 ml konz. Salzsäure in der Wärme gelöst, dann mit 1 ml konz. Salpetersäure und 5 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt, auf 50 ml aufgefüllt und die Lösung einmal mit 40 ml 15 sec, anschließend noch viermal mit je 25 ml absol. Äthyläther ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der Extrakte zur Trockne wird mit 5 ml konz. Salpetersäure und 10 ml 70%iger Überchlorsäure aufgenommen und sämtliches extrahiertes Molybdän durch Abrauchen bis zum Auftreten von Überchlorsäuredämpfen zu Mo^{6+} oxydiert. In 15 ml Wasser aufgenommen und gelöst wird die Probe mit 4 ml 0,1%iger Gelatinelösung versetzt, auf 50 ml aufgefüllt und nach 10 min langem Durchperlen von sauerstofffreiem Stickstoff von +0,3 bis −1,0 V polarographiert (Methode nach G. P. Haight jr.[3]; Bedingungen: 1,99 mg Hg je sec, 3,95 sec Tropfzeit bei −0,235 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode; $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ = 1,989 $mg^{2/3}$ $sec^{-1/2}$; 25,0 ± 0,1° C). Zur Auswertung der Stufenhöhen ($E_{1/2}$ = −0,235 V) wird mit Eichkurven verglichen, die für Mengen bis zu 1 mg und für solche von 1—10 mg am

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1438—1441 (1953).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1441—1443 (1953).
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1505 (1951); vgl. diese Z. **136**, 133 (1952).

besten gesondert aufgenommen werden. Als Standard werden Lösungen von reinem Molybdäntrioxyd in möglichst wenig Natronlauge verwendet. Nach Zusatz von Titanschwamm muß auch mit diesen Eichlösungen der gesamte Analysengang als Blindversuch durchgeführt werden. Bei Proben mit mehr als 1 bis zu etwa 5% Molybdän wird zweckmäßig nach dem Auflösen nur ein aliquoter Teil weiter verarbeitet. Enthält die Probe mehr als 10 mg Eisen, so muß eine Vortrennung ausgeführt werden. Nach dem Eindampfen der Extrakte wird dann mit wenig 5%iger Salzsäure aufgenommen und nach Zusatz von 5 Tropfen konz. Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Nach Auffüllen auf 50 ml wird das Eisen dann mit konz. Ammoniaklösung im Überschuß (10 ml) gefällt, abfiltriert und noch zweimal wieder gelöst und gefällt. Die gesammelten Filtrate werden durch Kochen von Ammoniaküberschuß befreit, mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Nach dem Auflösen in 5 ml 20%igem Ammoniak wird die Probe mit 5 ml konz. Salpetersäure und 10 ml 70%iger Überchlorsäure versetzt, wieder eingedampft und weiter als eisenfreie Probe behandelt. — Gehalte bis zu 5% Ni, Co, Cu, Mg und Al stören die Analyse nicht, ebensowenig Mn und Cr bis zu einem Gehalt von 17%. W, Si und V können bis zu 2%, B dagegen nur bis 1% zugegen sein. Sn bedingt große Fehler.

K. Cruse.

Sulfide und reduzierbaren Schwefel in Alkalihydroxyden oder -carbonaten bestimmen M. S. Budd und H. A. Bewick[1] photometrisch, indem sie aus den Proben in einer Spezialapparatur Schwefelwasserstoff entwickeln, diesen mit p-Aminodimethylanilin und Eisen(III)-Ionen zu Methylenblau umwandeln und die Farbintensität messen. — *Ausführung.* Der Tropftrichter der in Abb. 1 dargestellten Apparatur wird auch mit seinem Ansatz mit vorbehandelter Salzsäure gefüllt. (In konz. Salzsäure werden kurz vor Gebrauch 2 Aluminium-Streifen gegeben, nach einigen Sekunden heftiger Reaktion ist die abgegossene Säure gebrauchsfertig.) In den Reaktionskolben gibt man 30 ml ausgekochtes Wasser, 1 Tropfen Methylorangeindicator und einige Tropfen Salzsäure, in das Absorptionsgefäß 35 ml 2%ige Zinkacetatlösung und setzt die Apparatur zusammen. Das Absorptionsgefäß taucht in ein Wasserbad von 23—25° C. Die Temperatur muß genau eingehalten werden, da sich sonst die Farbintensität ändert. Man leitet 10 min lang im flottem Strom Stickstoff durch, gegen Ende verringert man den Gasstrom auf 3—5 Blasen/sec im Absorptionsgefäß und läßt das Gas weiter durchströmen. Aus dem Probematerial werden mittels Tablettenpresse 2 Tabletten zu etwa je 1,5 g gepreßt, gewogen und schnell durch den seitlichen Ansatz in die Apparatur geworfen. Der Stickstoffüberdruck verhindert den Eintritt von Luft. Jetzt läßt man solange Säure zutropfen, bis der Indicator deutlich nach rot umschlägt. Alkalihydroxyde werden aus einem Wägeglas in die Apparatur gegeben, zurückgewogen und dann wie beschrieben

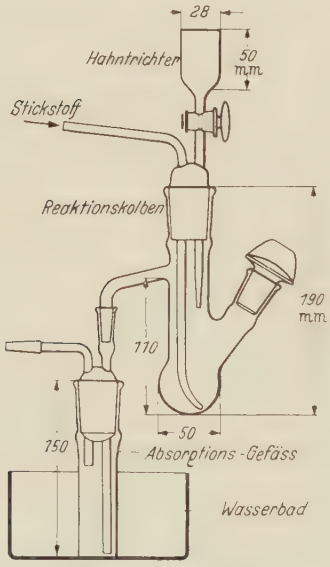


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Sulfidschwefel nach Budd und Bewick.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1536—1540 (1952). Allied Chemical & Dye Corp., Syracuse, N. Y. (USA).

weiter behandelt. Man treibt den entwickelten Schwefelwasserstoff durch 30 min langes Stickstoffdurchleiten aus. Das Absorptionsgefäß wird abgenommen, und man gibt schnell 1,5 ml verdünnte Aminolösung zu [6,8 g p-Aminodimethylanilin in 1000 ml Schwefelsäure (1 : 1)] mischt gut durch, fügt 5 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung (100 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ auf 100 ml H_2O) zu und schüttelt wieder gut durch. Die nunmehr blaue Lösung wird mit ausgekochtem Wasser in einen 50 ml-Schüttelzylinder zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und nach 15 min in einer 10 mm-Küvette bei 670 $m\mu$ gegen einen Blindversuch gemessen. Eine Eichkurve wird mit Sulfidtestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Bestimmung des gesamten reduzierbaren Schwefels.* 3 g Probematerial werden in 25 ml ausgekochtem Wasser gelöst; unter ständigem Schütteln gibt man 2 ml Zinn(II)-chloridlosung (10 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und 10 ml konz. Salzsäure in 100 ml) zu, kocht 1 min und kühlt dann unter fließendem Wasser ab. Die Apparatur wird wie bereits beschrieben mit Salzsäure, Wasser und Indicator beschickt und zusammengesetzt. Durch den seitlichen Ansatz werden schnell die behandelte Probelösung und 2 rechtwinklig gebogene Aluminiumstreifen gegeben und das Reaktionsgefäß wieder verschlossen. Jetzt tropft man bis zur Neutralisation Salzsäure zu und erwärmt bei Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatproben bis nahe zum Sieden. Es wird dann wie bei der Sulfidbestimmung beschrieben weitergearbeitet. Wenn bei einem Versuch die Meßlösung zu dunkel geworden ist, darf nicht verdünnt werden, die Bestimmung ist vielmehr mit einer kleineren Einwaage zu wiederholen. Der Analysenfehler bei der Bestimmung von 20,0 μg S in verschiedenen Soda- und Alkaliproben lag bei maximal ± 0,7 μg. Thiosulfat- und Sulfitschwefel bis zu 100 μg/ml stören die Sulfidbestimmung nicht. H. Pohl.

Zur direkten Bestimmung von Aluminium in Portlandzement empfiehlt C. L. Ford[1] die Fällung als Oxinat nach Abtrennung von Eisen und Titan mit Alkalilauge. Der Oxinatniederschlag kann entweder nach dem Trocknen gewogen werden oder man löst ihn und bestimmt den Oxingehalt jodometrisch. Schließlich kann man den Niederschlag auch in Al_2O_3 überführen und wägen. Die Genauigkeit der neuen Methode entspricht der der sonst üblichen Aluminiumbestimmung aus der Differenz, vorausgesetzt daß Korrekturen für den Blindwert durchgeführt werden. Vom Verf. werden umfangreiche experimentelle Daten vorgelegt. *Arbeitsvorschrift.* Die zu untersuchende Probe (0,5 g) wird zunächst wie üblich gelöst, die Kieselsäure wird abgetrennt und im Filtrat fällt man Fe, Al und Ti mit Ammoniumhydroxyd. Den so erhaltenen Niederschlag glüht man 10 min bei 1050—1100° C, schmelzt anschließend mit 5 g Kaliumhydrogensulfat und bringt den Schmelzkuchen mit 50 ml dest. Wasser und 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) in Lösung. Nachdem man mit 10%iger Natronlauge nahezu neutralisiert hat, verdünnt man auf etwa 100 ml, erhitzt fast zum Sieden und gießt die Lösung langsam unter Rühren in 100 ml heiße, 10%ige Natronlauge. Nach 2—3minutigem Kochen läßt man 15 min auf einem kochenden Wasserbad stehen, filtriert und wäscht mit einer heißen Lösung, die je Liter 50 g Natriumhydroxyd und 5 g Natriumsulfat enthält, aus. Das etwa 275 ml betragende Filtrat säuert man mit konz. Salzsäure ganz schwach an, erhitzt und versetzt mit Ammoniumhydroxydlösung (1 : 1) bis der Methylorangeindicator eben nach gelb umschlägt. Sofort erfolgt dann ein tropfenweiser Zusatz von Salzsäure (1 : 1), bis die Lösung wieder rot und gleichzeitig klar geworden ist. Dann läßt man etwas abkühlen, gibt 5 ml Essigsäure (1 : 1), 15 ml 8-Oxychinolinlösung (12,5 g und 25 ml Eisessig in 500 ml) und anschließend unter Rühren 20 ml Ammoniumacetatlösung (100 g gelöst in 100 ml Wasser) zu. Die Temperatur wird nun 5 min auf 60—70° C gehalten, nach 15 min wird filtriert, der Niederschlag mit

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1934—1941 (1952). Portland Cement Assoc., Chicago.

warmer Ammoniumhydroxydlösung (1 : 40) ausgewaschen, $1^1/_2$ Std bei 120–140° C getrocknet und gewogen. Ein Blindversuch mit den gleichen Reagensmengen ist durchzuführen. Bei Serienanalysen löst man den Niederschlag in verdünnter heißer Salzsäure, versetzt mit einem Überschuß einer Standard-$KBrO_3$-KBr-Lösung, läßt 30 sec stehen, gibt KJ-Lösung und Stärkelösung zu und titriert mit Thiosulfatlösung. Auch hier ist ein Blindversuch durchzuführen. H. SCHMIDT.

Zur Bestimmung von Phosgen in Titantetrachlorid, in dem es gewöhnlich als schädliche Verunreinigung von der Herstellung her auftritt, wird von W. B. BLUMENTHAL und H. J. SMITH[1] eine Schnellmethode veröffentlicht, die darauf beruht, daß man die Probe in das Vakuum über einer Quecksilbersäule einführt und das Absinken des Quecksilberniveaus mißt. Aus einem Eichdiagramm kann dann der Phosgengehalt abgelesen werden. $COCl_2$ reagiert nicht mit Hg, auch eine geringfügige Umsetzung von $TiCl_4$ mit Hg bewirkt keine zusätzliche Veränderung des Gasvolumens. CCl_4 und $SiCl_4$ haben keinen merklichen Einfluß auf die Bestimmung. — *Ausführung.* Eine 81 cm lange Röhre mit einem inneren Querschnitt von 5 mm besitzt am unteren Ende einen Hahn und oben ist ein kurzer Kunststoffschlauch angesetzt, der dicht über der Röhre eine Klemmschraube trägt. Nach Füllen der Röhre mit Quecksilber stellt man sie in ein Quecksilberreservoir, so daß sich über dem Hg-Niveau in der Röhre ein Vakuum bildet. Das Hg-Niveau wird abgelesen. Man führt nun in den Schlauch oberhalb der Klemme eine Probe des zu prüfenden Titanchlorids ein und klemmt sie mittels einer zweiten Klemmschraube etwa 6 mm über der ersten ab, so daß keine Luft eindringt. Das Volumen der zwischen den beiden Klemmen befindlichen Flüssigkeit wird später festgestellt. Man läßt nun die Probe in die Röhre ab und liest die Einstellung des Gleichgewichts, die neue Höhe der Quecksilbersäule und die Temperatur ab. Aus einer Eichtabelle, die man aus bekannten Mengen in $TiCl_4$ gelöstem Phosgen herstellt, wird der gesuchte Phosgengehalt entnommen. H. ZELLNER.

Zur Analyse von technischem Nickelsulfat veröffentlichen J. KINNUNEN und B. WENNERSTRAND[2] ein Verfahren, mit dem man noch folgende Prozentgehalte an Verunreinigungen feststellen kann: Co $< 0{,}1$; Cu $< 0{,}001$; Fe $< 0{,}001$; Zn $< 0{,}005$; Pb $< 0{,}01$; Unlösliches $< 0{,}005$. — *Ausführung.* Man löst 50 g des zu prüfenden Nickelsulfats in 250 ml heißem Wasser, fügt 5 ml n Schwefelsäure zu, kocht, filtriert, trocknet *das Unlösliche* bei 100° C und wägt. Das auf 500 ml eingestellte Filtrat ist Lösung A. — *Zur Nickelbestimmung* dient die Messung der optischen Dichte der Lösung bei 395 mμ bzw. 720 mμ nach R. BASTIAN[3] oder die übliche elektrolytische Bestimmung (die aber die Summe Ni + Co ergibt). — *Die Kupferbestimmung* erfolgt nach G. F. SMITH und W. H. CURDY[4]. Man versetzt 50 ml Lösung A in einem 150 ml-Scheidetrichter mit etwa 0,1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 3 ml Neocuproinlösung (250 mg in 200 ml Alkohol gelöst und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt), stellt mit 5 ml 0,1 n Ammoniumacetatlösung auf $p_H > 3$ ein und extrahiert mit 25 ml einer Mischung von Chloroform und Butanol (3:1). Die wäßrige Lösung wird für später aufgehoben. Die filtrierte organische Schicht mißt man im Spektrophotometer bei 454 mμ. — *Zur Eisenbestimmung* fügt man im Scheidetrichter zur erwähnten wäßrigen Schicht 3 ml 10%ige wäßrige Lösung von Acetylaceton, oxydiert mit 20 ml eisenfreiem Ammoniumpersulfatreagens (zu 10%iger Lösung werden 5 ml Acetylaceton und 7 ml konz. Ammoniak zugesetzt) und zieht bei p_H 6 mit 25 ml Chloroform-Butanol aus. Die filtrierte Lösung mißt man bei 435 mμ. Die Eisenbestimmung kann auch

[1] Chemist-Analyst **42**, 37—40 (1953). Nat. Lead Co., Niagara Falls, N. Y. (USA).
[2] Chemist-Analyst **42**, 30—35 (1953). Metallwerke Outokumpu Oy, Pori (Finnl.)
[3] Analyt. Chemistry **23**, 580 (1951); vgl. diese Z. **134**, 454 (1951/52).
[4] Analyt. Chemistry **24**, 371 (1952); vgl. diese Z. **137**, 269 (1952/53).

durchgeführt werden, ohne das Kupfer vorher abzutrennen. Man mißt dann bei 460 mμ, wo Cu nicht stört. — *Zur Kobaltbestimmung* nach H. M. Putsché und W. F. Malooly[1] pipettiert man in zwei 50 ml-Meßkolben je 3 ml von Lösung A und 3 ml 0,01 n Natriumacetatlösung sowie, um Fe + Cu zu maskieren, 1 Tr. gesättigte wäßrige Thioharnstofflösung ein und gibt wenig feste Ascorbinsäure und schließlich 10 ml 50%ige Ammoniumrhodanatlösung zu. In einen der beiden Kolben gibt man noch 25 ml Aceton. Beide Kolben füllt man zur Marke auf und mißt die optische Dichte der Acetonlösung gegen die wäßrige Lösung bei 625 mμ. — *Zur Zinkbestimmung* löst man 50 g des zu untersuchenden Nickelsulfats in 1 Liter heißem Wasser, gibt etwas NaOH und NaCN bis zur Auflösung des Niederschlages zu und fällt mit Natriumsulfid. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 5 ml Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt. Man filtriert vom Ungelösten ($PbSO_4$), fällt Zn im Filtrat mit H_2S und bestimmt es schließlich durch Titration mit 0,002 n Komplexonlösung[2]. *Blei wird bestimmt*, indem man den $PbSO_4$-Niederschlag in 2 g Ammoniumacetat und 20 Tr. konz. Ammoniaklösung löst und nach Zusatz von 3 ml 20%iger KCN-Lösung und Verdünnen auf 150 ml ebenfalls mit 0,002 n Komplexonlösung titriert[3]. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Kupferacetylenid in Gegenwart anderer Kupferverbindungen fügt man nach N. N. Poljakov[4] einen Überschuß an Kaliumcyanid zur Probe zu, fängt das entwickelte Acetylen in ammoniakalischer Kupfer(I)-lösung auf und bestimmt in dem erhaltenen Cu_2C_2-Niederschlag den Kupfergehalt jodometrisch. 2 Cu entsprechen 1 Cu_2C_2. Die Zersetzung wird in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben durchgeführt, der einerseits mit einem Hahntrichter versehen ist, durch den Stickstoff eingeleitet werden kann; andererseits ist der Kolben mit einer Reihe von Absorptionsgefäßen (Gaswaschflaschen) verbunden. Das erste Absorptionsgefäß enthält eine frisch hergestellte Suspension von Eisen(III)-hydroxyd in Kalilauge zur Absorption von Dicyan. Die folgenden drei Absorptionsgefäße beschickt man mit je 25—30 ml ammoniakalischer Lösung von 1-wertigem Kupfer (20 g Kupfer(II)-nitrat, 80 ml etwa 20%ige Ammoniaklösung und 60 g Hydroxylaminhydrochlorid in 1 l Wasser gelöst). Man bringt eine Einwaage von 0,1—0,2 g Substanz in den Zersetzungskolben, verdrängt die Luft durch Stickstoff, läßt durch den Tropftrichter 20 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung einlaufen und spült das sich entwickelnde Acetylen mit Stickstoff in die Absorptionsgefäße, wobei man zum Schluß den Kolben 2—3 min erhitzt. Der Kupferacetylenidniederschlag wird abfiltriert, 2mal mit 3%igem Ammoniak und Wasser gewaschen und auf dem Filter mit 20%iger Salzsäure gelöst. Das salzsaure Filtrat wird bis auf einige Milliliter eingeengt und mit 10 ml Salpetersäure eingedampft. Den fast trockenen Rückstand löst man in 10 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 25%igem Ammoniak zur Bildung des Kupferkomplexes, vertreibt den Ammoniaküberschuß durch Erwärmen und säuert mit 4—5 ml 80%iger Essigsäure an. Hierauf fügt man 10 ml 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert wie üblich unter Stärkezusatz mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung. A. Trofimow.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes von Ölschiefer beschreibt K. E. Stanfield[5] eine einfache Methode. Dazu werden 3 g der Probe in Reagensgläsern aus Boro-

[1] Analyt. Chemistry **19**, 446 (1946); vgl. auch diese Z. **128**, 345 (1948).

[2] Vgl. J. Kinnunen und B. Merikanto: Chemist-Analyst **41**, 76 (1952); vgl. diese Z. **138**, 333 (1953).

[3] Flaschka, H., und F. Huditz: Diese Z. **137**, 172 (1952).

[4] Ž. anal. Chim. **8**, 302—305 (1953) [Russisch]. Staatl. Stickstoffindustrie, Gorlovka (UdSSR.).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1552—1553 (1953). Bur. of Mines, Laramie, Wyo. (USA).

silicatglas 5 min auf 600° C in einem für diesen Zweck umgewandelten Schmelzofen erhitzt. Den Gehalt an Öl erkennt man am Geruch, ferner an der Bildung von weißen bis braunen Dämpfen und außerdem kann an der Wand des Reagensglases in der Kühlzone ein dunkler Ring beobachtet werden, der auf der Verkohlung des Öls beruht. Aus der Stärke dieses Kohlenstoffringes und des Ölgeruches können näherungsweise Aussagen über die Menge des vorhandenen Öls gemacht werden. Man bestimmt die Ölmenge durch Vergleich mit Ölschiefern bekannten Gehalts, die in der gleichen Weise behandelt werden. Die Genauigkeit der Methode nimmt bei größeren Schieferölbeträgen (ungefähr 15 l je Tonne und mehr) ab.

Doris Heiligmann.

Erdöl und Erdölprodukte. C. Karr jr., W. D. Weatherford jr. und R. G. Capell[1] fraktionieren *rohe unverdünnte Erdöle durch Elutionschromatographie an* Al_2O_3 *und Bauxit*. Zur Elution benutzen sie nacheinander n-Pentan oder 2,3-Dimethylbutan, thiophenfreies Benzol und Benzol mit 25 Vol% abs. Äthanol. Die Fraktionierung wird halbkontinuierlich in einer von den Verf. entwickelten Apparatur (Abbildung im Original) durchgeführt. Die UV-angeregte Fluorescenz der Eluate, deren Intensität beim Durchbruch von Schwefelverbindungen ein Maximum durchläuft, kann kontinuierlich gemessen werden. Der Chromatographiersäule sind zwei Fraktionierkolonnen und mehrere Verdampfer nachgeschaltet. Diese erlauben die völlige Abtrennung des jeweiligen Elutionsmittels von den nicht verdampfbaren, den schwer- und leichtflüchtigen und den gasförmigen Bestandteilen der Eluate und seine Rückführung in den Elutionskreislauf. Darüberhinaus sind Vorrichtungen zum Arbeiten unter Vakuum oder unter Stickstoff vorhanden. — In mehreren Versuchsserien wurden mit dieser Apparatur aus Erdölen verschiedener Herkunft ohne Substanzverlust folgende Fraktionen isoliert: eine schwefel- und metallfreie, reine Paraffinfraktion, eine schwefel- und metallfreie Mischung reiner Paraffine und Naphthene, eine schwefel- und metallfreie Fraktion reiner, einkerniger Aromate, ein Konzentrat von elementarem Schwefel, ein Konzentrat von Schwefelverbindungen — beide sind asphaltfrei —, ferner eine Asphaltfraktion, die das gesamte Vanadin des Erdöls in etwa 20facher Anreicherung enthält. Die Gewichtssumme der Fraktionen ist der eingesetzten Menge an Rohöl gleich. Die Verf. glauben, daß ihre Arbeitsweise ein nützliches Hilfsmittel zur Klassifizierung von Erdölen und zu genetischen Untersuchungen darstellt. H. Specker.

Für die Bestimmung der Neutralisations- und Verseifungszahl von gebrauchten Schmierölen und ähnlichen Materialien empfiehlt C. C. Washbrook[2] die Verwendung von *α-Naphtholbenzein* als Indicator, das unterhalb p_H 8,5 orange und oberhalb p_H 9,8 tief grün gefärbt ist. Der Indicator ist weniger CO_2-empfindlich als das sonst verwendete Alkaliblau 6 B. Der Farbumschlag wird in dunklen filtrierten Motorölen am besten beobachtet, wenn das Öl als verdünnte disperse Phase in dem Titrationsmedium verteilt ist. Man erreicht dies durch Verwendung von wäßrigem Alkohol oder Benzol als Medium und von CCl_4 bzw. Methylcyclohexanol als Öllösungsmittel. Endtitrationen erfolgen zweckmäßig mit Säure, weil der Farbumschlag alkalisch-sauer deutlicher ist als umgekehrt. — *Bestimmung der Neutralisationszahl.* Man löst die in den Standardmethoden vorgeschriebene Einwaage des Öls in 25 ml CCl_4, fügt 100 ml 80%igen Äthylalkohol und 2 ml 1%ige alkoholische α-Naphtholbenzeinlösung zu, schüttelt kräftig, läßt eine gemessene, etwas überschüssige Menge 0,1 n alkoholische Kalilauge zufließen, schüttelt wieder stark und titriert mit 0,1 n wäßriger Salzsäure zurück. Nach jedem Zusatz wird neuerlich

[1] Analyt. Chemistry **26**, 252—256 (1954). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Analyst (London) **78**, 254—256 (1953). Chem. Inspectorate, Ministry of Supply, Kidbrooke, London, S. E. 3.

geschüttelt. Parallel wird eine Blindprobe mit den Reagenzien durchgeführt. - *Verseifungszahl.* Man löst die Einwaage in 30 ml Methylcyclohexanol, fügt 20 ml 0,5 n alkoholische Kalilauge zu, erhitzt 30 min unter Rückfluß, versetzt nach dem Abkühlen mit 50 ml Benzol und titriert nach Zusatz von 2—3 ml Indicatorlösung wie oben mit Säure. — Die Verfahren haben sich bei der Untersuchung von gebrauchten Schmierölen, von *Mischungen von tierischem und pflanzlichem Fett, von vegetabilischem und von stark gefärbten Wachssorten* bewährt.

H. Kurtenacker.

Zur photometrischen Kupferbestimmung in Benzin auf Grund der Reaktion mit Diäthyldithiocarbaminat geben J. K. Livingstone und N. D. Lawson[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* 200 ml der zu untersuchenden Benzinprobe werden in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 0,1 n Salzsäure 3 min heftig geschüttelt und dieser Vorgang wird 3mal wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden in einem anderen Scheidetrichter mit 5 ml konzentriertem Ammoniak versetzt und die alkalische Lösung wird solange mit jeweils 40 ml Chloroform geschüttelt, bis die wäßrige Phase farblos ist. Dann wird noch einmal mit 40 ml Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Die organischen Extrakte werden verworfen. Nun gibt man in den Scheidetrichter 10 ml 0,1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und extrahiert 2mal mit je 40 ml Tetrachlorkohlenstoff durch je 2 min langes heftiges Schütteln. Die vereinigten Extrakte werden mit CCl_4 im 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. Die Messung erfolgt in 50 mm Schichtdicke bei 440 mμ gegen eine Chemikalienblindextraktion. Die Eichkurve von 0—100 μg Cu/100 ml wird mit Kupfertestlösung (5 μg/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

Schwefel als Dibutyldisulfid bis 700 mg/l, Bleitetraäthyl bis 2000 mg/l, Eisen als Naphtenat bis 1 mg/l und andere Beimengungen wie Antioxydanzien, Deaktivatoren und Farbstoffe in den Mengen von 70—350 mg/l stören nicht. Der relative Analysenfehler bei Kupferbestimmungen in handelsüblichen Benzinen beträgt höchstens $\pm$ 10%. H. Pohl.

R. F. Meeker und R. C. Pomatti[2] verweisen auf die Bedeutung der *Bestimmung von Eisen-, Blei-, Kupfer-, Aluminium-, Zinn- und Silberspuren bei der Untersuchung von Schmierölen,* welche über Abnutzung bzw. Korrosion verschiedener Teile von Dieselmaschinen Aufschluß zu geben vermag. Da als Untersuchungsmethode nach ihrer Auffassung nur die Spektralanalyse in Betracht kam, entwickelten sie die nachstehende *spektrochemische Arbeitsvorschrift:* 5 $\pm$ 0,01 g des zu prüfenden, zuvor gut durchgeschüttelten Öls werden in einem Porzellantiegel mit 100 mg spektroskopisch reinem Graphit und 5 ml einer benzolischen Lösung von Puffer und Leitelement (50 mg Ba — 0,5 mg Ni in Form von Naphtenat, Sulfonat oder Phenolat/5 ml) vermischt. Die Mischung wird angezündet und etwa durch Erhitzen auf einer Heizplatte in einen trockenen, kohlenstoffhaltigen Rückstand übergeführt. Nachdem der an der Tiegelwandung abgeschiedene Ruß durch kurzes Erhitzen des Tiegels auf 600 °C (Muffelofen) verbrannt worden ist, läßt man abkühlen, bestimmt das Gewicht des aus Asche, Koks und Graphit bestehenden Rückstands und bringt es durch Zugabe von Graphit auf 300 — 10 mg. Nach gründlichem Durchmischen füllt man eine becherförmige Graphitelektrode von 3 mm Durchmesser und Tiefe mit der Probe und verdampft sie unter Anwendung eines — auf 6 mm Länge auf 3 mm abgedrehten — Graphitstabs von 6 mm Durchmesser als Gegenelektrode in einem 12 Ampère-Gleichstromdauerbogen, der mit Hilfe der Multisource erzeugt wird. Als Anode dient der Graphitbecher; belichtet

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1917—1918 (1953). E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 151—154 (1953). Texas Co, Beacon, N.Y. (USA).

wird bis zum völligen Verbrauch der eingefüllten Probe (80—90 sec) bei 3 mm Elektrodenabstand. Die Elektroden sind mittels besonderer, von A.R.L. hergestellter Fräser angefertigt und durch 24-stündige Behandlung mit 50%iger Schwefelsäure von Vanadinspuren befreit worden. Als Aufnahmegerät dient der 3 m-Gitterspektrograph von Baird Associates, der unter Vorschaltung eines Schwächungsfilters (3% Durchlässigkeit) mit 50 μ-Spalt im Bereich von 2200—3600 AE benutzt wird; zusätzliche Filter werden für die Bereiche 3080—3110 und 3240—3290 AE zur Schwächung von Al- und Cu-Linien angebracht. Als Photomaterial verwenden die Verf. Eastman-Platten SA 1, die 4 min bei 20° C in D 19-Entwickler entwickelt werden. — Auszumessen und gegen die Ni-Linie 2821,29 auszuwerten sind die Linien Al 3092,71, Ag 3382,89, Cr 3014,76 bzw. 3005,06, Cu 3273,96, Fe 2813,29, Pb 2802,00, Si 2519,21 und Sn 2839,99 AE. Die zu bestimmenden Konzentrationen liegen je nach Element zwischen 0,00001 und 0,005%. Die Streuung der Untersuchungsergebnisse beträgt nach Angabe der Verf. ± 10%, die Übereinstimmung zwischen chemisch und spektrochemisch bestimmten Werten ist befriedigend.

W. Schuhknecht.

Zum Nachweis von Tetraäthylblei im Benzin verfährt man nach nach V. A. Mjasnikov[1] folgendermaßen: Man füllt in einen Spirituskocher 50 ml Benzin und zündet es an. Über dem Kocher wird ein 1 cm starkes und 20—30 cm langes Rohr angebracht. Die Brenndauer soll 1,5—2 Std betragen. Bei Gegenwart von Tetraäthylblei bildet sich auf der inneren Rohrwand ein leichter weißer Belag und auf dem kurzgeschnittenen Dochtende ein weißer Verbrennungsrückstand. Diese werden in einer Porzellanschale mit 10%iger Essigsäure behandelt und zum Gemisch wird ein Kaliumjodidkristall zugegeben. Bei Anwesenheit von Blei entsteht infolge Bildung von Bleijodid eine grellgelbe Färbung. - Man kann auch 20 ml Benzin mit 20 ml 5%iger alkoholischer Jodlösung auf dem Wasserbad eindampfen, den Rückstand in 10 ml 0,5%iger Natriumacetatlösung in Essigsäure lösen und im Filtrat das Blei mit Kaliumdichromat oder Schwefelwasserstoff nachweisen.

A. Trofimow.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Petroleumdestillaten bei Gehalten von 0,0001—0,01% durch katalytische Hydrierung mit Nickelkatalysatoren bei hohen Drucken im Autoklaven beschreiben Ch. Wankat und J. G. Gatsis[2]. Das gebildete Ammoniak wird dabei an saurem Aluminiumoxyd gebunden und anschließend durch Kjeldahl-Bestimmung der Stickstoffgehalt ermittelt. Schwefel wird ebenfalls reduziert und stört. Die Störung läßt sich durch Anwendung einer begrenzten Menge Probesubstanz umgehen. Bei Schwefelgehalten von 0,01—0,1% werden 1000 ml Probe, von 0,1—0,5% 500 ml, bei 0,5—2% 250 ml und bei Gehalten über 2% nur 200 ml Petroleumdestillat zur Hydrierung eingesetzt. Liegt der Schwefelgehalt unter 0,01%, verwendet man zur Stickstoffbestimmung bei Stickstoffgehalten bis 0,002% 1000 ml Probe, von 0,002—0,005% 500 ml und bei Stickstoffgehalten über 0,005% 250 ml Probesubstanz. In den Autoklaven (3600 ml Kapazität) gibt man außerdem 100 g Aluminiumoxydpillen und 50 g „UOP"-Nickel-Kieselgurpillen, sowie 1 ml tertiäres Butylchlorid. Bei einem Wasserstoffdruck von 750 engl. Pfund je Quadrat-Zoll (ungefähr 53 Atm.) erhitzt man 4 Std auf 450° C, läßt abkühlen, entspannt, filtriert die festen Bestandteile ab, bringt diese in einen 800 ml-Kjeldahl-Kolben, wäscht den Autoklaven 2mal mit je 50 ml Wasser nach, gibt die Waschflüssigkeit ebenfalls in den Kolben und bringt das Volumen mit Wasser auf 400 ml. Nach Natronlaugezugabe destilliert man das

[1] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 4, 50 [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1631—1633 (1953). Univers. Oil Prod. Co., Riverside, Ill. (USA).

Ammoniak wie üblich in 25 ml gesättigte Borsäurelösung bis 250 ml überdestilliert sind. Die Titration erfolgt mit 0,1 n Schwefelsäure und Methylrot als Indicator. Der Druck im Autoklaven steigt normalerweise nicht über 200 Atmosphären bei 450° C. – Das Verfahren wurde an Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit *Pyridin, 2-Methylpyrrol und N-Äthylcarbazol* geprüft. In allen Fällen wurde der gesamte Stickstoff als Ammoniak wiedergefunden. K. Brodersen.

Bei der Bestimmung der Stickstoffverbindungen in 34 Proben von destillierten Erdölen benutzen L. F. Ward jr., R. T. Moore und J. S. Ball[1] für den Gesamtstickstoff die Kjeldahl-Methode modifiziert nach G. R. Lake, P. McCutchan, R. van Meter und J. C. Neel[2]. Der basische Stickstoff wurde durch Titration mit Perchlorsäure nach R. T. Moore, P. McCutchan und D. A. Young[3] bestimmt und der Pyrrolstickstoff colorimetrisch mit Hilfe von p-Dimethylaminobenzaldehyd nach R. B. Thompson, T. Symon und C. Wankat[4]. Die untersuchten Erdöle waren „straight-run", katalytisch oder thermisch gekrackte Öle. Die bei diesen 3 Gruppen erhaltenen Analysenergebnisse werden miteinander verglichen. Die Unterscheidung der 3 Gruppen von Ölen kann durch Schütteln mit Phosphorsäure und Essigsäure vorgenommen werden. Katalytisch gekrackte Öle entwickeln eine smaragdgrüne Färbung, thermisch gekrackte eine rotbraune, „straight-run"-Öle ergeben keine Färbung. Barbara Grüttner.

Bestimmung von Peroxyden in Erdölprodukten. Das in Erdölprodukten vorliegende Peroxyd wird nach D. C. Walker und H. S. Conway[5] mit wäßriger As_2O_3-Lösung in einem Zweiphasensystem reduziert und das nicht verbrauchte As_2O_3 mit Jod zurücktitriert. Da die Probe nicht im Reagens gelöst wird, können beliebig große Mengen Probematerial verwendet und dadurch auch kleine Mengen an Peroxyd recht exakt bestimmt werden. – *Ausführung.* In einen Scheidetrichter gibt man 75 ml Wasser, 2 ml 1 n Natronlauge, 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und je nach dem vermutlichen Gehalt an Peroxyd verschiedene Mengen Erdöl und 0,1 n As_2O_3-Lösung, wie aus der Tabelle zu ersehen ist:

Milliäquiv. Sauerstoff/*l*	0—1	1—5	5—10	10—50	50—100	100—1000
ml Erdöl	100,0	50,0	25,0	10,0	5,0	0,50
ml 0,1 n As_2O_3-Lsg.	5,00	7,00	7,00	15,00	15,00	15,00

Werden weniger als 50 ml Erdöl gebraucht, so fügt man so viel Petroläther hinzu, daß das Volumen der oberen Schicht 50–100 ml beträgt. Man läßt nun die 2 Schichten in einen Kolben mit Rückflußkühler, elektrischer Heizung und einem im Boden angebrachten Dreiwegehahn fließen, spült mit 25 ml Alkohol nach, leitet durch den Dreiwegehahn N_2 und beginnt nach 5 min mit dem Erhitzen. Wenn beim Kochen die rötliche Farbe des Indicators verschwindet, wird n Natronlauge bis zum Umschag und noch 2 ml Überschuß zugegeben. Nach 45 min säuert man tropfenweise mit 10 n Schwefelsäure an, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, stellt den Stickstoffstrom ab und läßt die untere Schicht durch den Dreiwegehahn abfließen. Diese Schicht wird 3mal mit 25 ml Chloroform extrahiert, die Extrakte werden verworfen. Unter Eiskühlung gibt man 1 g $NaHCO_3$ hinzu und titriert mit

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1070–1072 (1953). Petroleum and Oil-Shale Experiment Station, Bureau of Mines, Laramie, Wyo. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1634 (1951); vgl. diese Z. **139**, 63 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1639 (1951); vgl. diese Z. **139**, 123 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1465 (1952); vgl. diese Z. **141**, 77 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 923–925 (1953). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

0,05 n Jodjodkaliumlösung zurück, wobei der Endpunkt potentiometrisch oder mit Hilfe von Stärke bestimmt wird. In gleicher Weise muß mit gleichen Mengen eine Blindprobe durchgeführt werden. Die „Wasserstoffperoxydzahl", worunter die Milliäquivalente aktiver Sauerstoff je Liter Erdöl verstanden werden, errechnet sich zu $\frac{1000\,n\,(b - s)}{v}$. Dabei sind n die Normalität der Jodlösung, b die ml Jodlösung, die bei der Blindprobe, s die ml Jodlösung, die vom Erdöl verbraucht wurden, und v die Menge der Probelösung in ml. G. Denk.

Wird Rohöl raffiniert, so hängt die Ausbeute an Petroleum vom Gehalt an Schwefelverbindungen ab. M. E. Hall[1] hat diese Tatsache zum Anlaß genommen, eingehend die Möglichkeit der *polarographischen Bestimmung von elementarem Schwefel, von aliphatischen und aromatischen Disulfiden und von Polysulfiden in Petroleumfraktionen* zu untersuchen. Die *Bestimmung von elementarem Schwefel* erfolgt nach M. E. Hall[2]. Allerdings wird in gepufferter Lösung (0,1 m Natriumacetat und 0,1 m Essigsäure in Methanol-Benzolgemisch 1:1; pH = 6,3) analysiert, da das Reduktionspotential stark p_H-abhängig ist und die Reduktionsstufe bei —0,6 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode mit steigendem p_H-Wert zu negativeren Werten verschoben und quantitativ schlechter auswertbar wird. Ein Gelatinezusatz ist wirkungslos. Bei hohen Schwefelkonzentrationen wird wiederholte Reinigung des Capillarendes mit konz. Salpetersäure empfohlen (2—3 min Eintauchen). Diphenylsulfid wird mitbestimmt. Nach Entfernen des Elementarschwefels (mit Quecksilber) bestimmt man Diphenylsulfid allein und findet den elementaren Schwefel aus der Differenz. — *Aliphatische (normale und sekundäre) Disulfide* mit C_2 bis C_8 liefern relativ gute Polarogramme, wenn in einem Gemisch von Isopropylalkohol, Methanol und Wasser 2:2:1 polarographiert wird, bei einem Gehalt von 0,025 m Tetra-n-Butylammoniumhydroxyd als Leitsalz (p_H 12,3). Da ihre Halbstufenpotentiale sehr ähnlich sind, sie liegen bei —1,8 V, auch p_H-unabhängig sind, ist die Einzelbestimmung eines Disulfids im Gemisch mit anderen nicht möglich. Zur Eichung kann n-Butyldisulfid verwendet werden, doch stören dann tertiäre Disulfide die Analyse, da sie zufolge sterischer Behinderung der Schwefelatome eine sehr viel geringere Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe aufweisen. — In der gleichen Lösung erhält man mit Diphenyldisulfid eine sehr gute Reduktionsstufe bei —0,65 V, so daß Diphenyldisulfid neben aliphatischen Disulfiden polarographisch bestimmt werden kann. Geringe Gehalte elementaren Schwefels stören hierbei kaum, wenn das Polarogramm in der Spannungsordinate hinreichend gestreckt wird. *Polysulfide* stören unter allen Umständen. — Benzylsulfid mit einem Halbstufenpotential bei —1,42 V ist von aliphatischen Disulfiden nicht gut unterscheidbar. — *Polysulfide* liefern Polarogramme mit einer vorgelagerten Stufe bei —0,5 bis —0,8 V, einer zweiten, die mit der vom Elementarschwefel und einer dritten, die mit jener der Disulfide identisch ist. Äthyl-, n-Butyl-, Octyl- und Diphenylsulfid werden unter den angegebenen Bedingungen, also p_H 12,3, bis —2,6 V nicht reduziert. Das Analysenverfahren eignet sich gut zur Prüfung des Gehalts an Elementarschwefel und zur Beobachtung der Verbesserung von Erdöl beim Übergang der Mercaptane in Disulfide. K. Cruse.

Für die in Petroleum vorkommenden Schwefelverbindungen gibt C. Karr jr.[3] 20 verschiedene chemische Nachweisreaktionen an. Einzelne von diesen sind

[1] Analyt. Chemistry **25**, 556—561 (1953). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **22**, 1137 (1950); vgl. diese Z. **133**, 440 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 528—536 (1954). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

bereits früher bekannt gewesen, etwa die Hälfte ist neu. — A. *Reaktionen auf aliphatische und aromatische Thiole.* 1. Beim Schütteln von 6 Tr. Probe mit 1 Tr. 2%iger $AgNO_3$-Lösung tritt in der unteren wäßrigen Phase ein weißer oder schwach gelber Niederschlag auf. — 2. Beim Versetzen von 6 Tr. Probe mit 2 Tr. Eisessig und 1 Tr. 4 n $NaNO_2$-Lösung färbt sich die obere Kohlenwasserstoffschicht grün oder rot. — 3. 6 Tr. Probe werden mit 6 Tr. Methanol, 20 mm^3 Schwefelblumen und 1 Tr. konz. Ammoniaklösung 1 min geschüttelt. Die wäßrige Schicht färbt sich hellgelb. — 4. 6 Tr. Probe werden mit 6 Tr. Äthanol und 1 Tr. 15%iger Natronlauge 10 sec geschüttelt, hierauf mit 4 Tr. 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung wieder 10 sec geschüttelt (p_H 8). Die wäßrige Schicht färbt sich tiefblau. — 5. (Nur für aromatische Thiole.) Beim Schütteln von 6 Tr. Probe mit 1 Tr. 10%iger Phosphormolybdänsaurelösung (p_H 1–2) verfärbt sich die wäßrige Schicht von gelb nach grün oder blau. — B. *Reaktionen auf aliphatische und aromatische Disulfide.* 1. Man fällt aus 6 Tr. Probe durch Schütteln mit je 1 Tr. 2%iger $AgNO_3$-Lösung die Thiole vollständig aus, zentrifugiert jedesmal, dekantiert die Kohlenwasserstoffschicht ab und fügt 10–20 Teile granuliertes Zink (30 mesh) und 3 Tr. Eisessig zu. Man kocht 5 min mäßig unter Rückfluß, dekantiert nach dem Abkühlen von den festen Teilen und prüft in der Kohlenwasserstoffschicht nach A 1 oder A 2 auf die bei der Reduktion mit entstandenen Thiole. — 2. *Aromatische Disulfide* können neben irgendwelchen Schwefelverbindungen spezifisch nachgewiesen werden, indem man 6 Tr. Probe mit 3 Tr. einer 5%igen Lösung von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ in abs. Methanol 1 min schüttelt. Die untere wäßrige Schicht färbt sich hellgelb. — C. *Reaktionen auf Sulfide.* Sie beruhen auf der Überführung der Sulfide durch verschiedene Oxydationsmittel in Sulfoxyde. 1. *Sulfide aller Typen* werden nachgewiesen, indem man 6 Tr. Probe mit 3 Tr. Salpetersäure (1:1) und 1 Tr. konz. Schwefelsäure 1 min schüttelt, 1 Tr. 10%ige Phosphorsäuremolybdänsaurelösung zugibt und wieder 1 min schüttelt. In der wäßrigen Schicht entsteht ein blaßgelber Niederschlag. — 2. *Alle Sulfide und einfachen Thiophene* geben in der wäßrigen Schicht einen gelben Niederschlag, wenn man mit 1 Tr. Perhydrol + 3 Tr. Eisessig + 3 Tr. konz. Schwefelsäure 1 min schüttelt und wie unter C 1 weiter verfährt. — 3. *Aromatische Sulfide (Diphenylthiomethane und Dibenzothiophene)* geben einen weißen oder blaßgelben Niederschlag nach Schütteln mit 6 Tr. NaOCl-Lösung (5–6% aktives Chlor) und 3 Tr. Eisessig und Weiterbehandlung wie unter C 1. — 4. *Aromatische Sulfide (Benzothiophene und Dibenzothiophene).* Mit einem Gemisch von 1 Tr. Salpetersäure (1:2,5) und 3 Tr. konz. Schwefelsäure werden 6 Tr. Probe geschüttelt. In der wäßrigen Schicht entsteht ein blaßgelber oder gelbbrauner Niederschlag. — 5. *Aliphatische und cyclische Sulfide.* Beim Schütteln von 6 Tr. Probe mit 3 Tr. Salpetersäure (1:1) und danach mit 3 Tr. 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung bildet sich ein blaßgelber Niederschlag in der wäßrigen Schicht. — Ebensolcher Niederschlag entsteht beim Schütteln mit 3 Tr. Eisessig, 1 Tr. Schwefelsäure (1:5), 1 Tr. 0,3 n KJO_3-Lösung und hierauf mit 1 Tr. 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung. — 6. *Cyclische Sulfide.* Statt KJO_3-Lösung wird 1 Tr. 0,3 n $KClO_3$-Lösung angewendet, sonst verfährt man wie bei der letzten Reaktion und erhält einen ebensolchen Niederschlag. — 7. *Verschiedene Sulfide* geben einen Niederschlag mit 1 Tr. 0,3 n $KBrO_3$-Lösung, sonst wie vor. — D. *Reaktionen auf einfache Thiophene.* 1. Beim Schütteln von 6 Tr. Probe mit einigen mm^3 Alloxan und 3 Tr. konz. Schwefelsäure färbt sich die untere Schicht blau. — 2. Mit einigen mm^3 Phenanthrachinon, 6 Tr. Eisessig und 3 Tr. konz. Schwefelsäure entsteht in der unteren Schicht eine dunkelgrüne Färbung oder ein schwarzer Niederschlag. — E. *Die aromatischen Thiole, Disulfide, Sulfide und einfachen Thiophene* werden beim Schütteln von 6 Tr. Probe mit 3 Tr. konz. Schwefelsäure an der orange, rosa, roten oder blauen Färbung der unteren Schicht erkannt; wenn man mit 6–8 mm^3

Natriummetall und 10 Tr. absol. Äthanol bis zum Verschwinden des Metalls schüttelt und hierauf mit 1 Tr. 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung behandelt, färbt sich die untere Schicht blau. H. KURTENACKER.

Die neue Bestimmung von Disulfiden in Gegenwart von Thiolen (Mercaptanen) nach T. E. EARLE[1] beruht auf der Umsetzung dieser mit konjugierten, ungesättigten Nitrilen, Estern und Ketonen bei Anwesenheit von wenig Alkali als Kondensationsmittel, wobei sich Thioäther bilden. Zweckmäßig ist die Verwendung von Acrylsäurenitril. Zu 50 ml der Erdölprobe in einem 125 ml-Scheidetrichter fügt man wenigstens 6 Mole Acrylsäurenitril je Mol anwesendes Thiol sowie 2 ml n alkoholische Kalilauge. Man läßt das Gemisch 10 min unter gelegentlichem Schütteln reagieren und wäscht 3mal mit je 50 ml Wasser zur Entfernung des Acrylsäurenitrilüberschusses. Dann wäscht man den Inhalt des Scheidetrichters in ein 250 ml Becherglas mit 100 ml 99%igem 2-Propanol und versetzt mit 50 ml Eisessig. Die Lösung läßt man durch einen Zinkreduktor laufen. Für Proben, die unterhalb 200° C sieden, genügt Raumtemperatur, für höhersiedende Proben sind 60° C zur Reduktion erforderlich. Den Reduktor wäscht man nacheinander mit 100 ml 5%iger Essigsäure in 2-Propanol und mit 100 ml 2-Propanol allein. Die reduzierte Lösung mit der Waschflüssigkeit verdünnt man mit 2-Propanol auf ein bestimmtes Volumen und ermittelt in einem aliquoten Teil dieser Stammlösung den Thiolgehalt durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung[2]. Die Genauigkeit beträgt im allgemeinen 5%. H. FREYTAG.

Über eine Methode zur Bestimmung der unverzweigten Kohlenwasserstoffe in Handelsparaffinen und -ceresinen mit Hilfe der Harnstoffeinschlußverbindungen berichten W. HESSLER und G. MEINHARDT[3]. Das Verfahren gründet sich auf eine eingehende Untersuchung von W. SCHLENK jr.[4], wonach bei der Bildung von Harnstoffkristallen aus Lösung in röhrenförmige Hohlräume dieser Kristalle fast ausschließlich geradkettige Verbindungen eingelagert und so von verzweigten abgetrennt werden können. *Ausführung;* Man löst 20 g Harnstoff in 200 ml heißem Alkohol und getrennt davon 3 g von dem zu untersuchenden Wachs in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls unter Erwärmen. Die Wachslösung gießt man noch warm zu der heißen Harnstofflösung und rührt etwa $^1/_2$ Std. wobei sich mit allmählicher Abkühlung die Kristalle der Additionsverbindung abscheiden. Andere Wachsbestandteile dürfen daneben nicht mit ausfallen und müssen gegebenenfalls durch Zugeben von weiterem Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gehalten werden. Nach weiterem 2stündigem Stehen saugt man die Kristalle ab und wäscht sie kurz mit Alkohol. Man erwärmt sie mit 100 ml Wasser auf etwa 90° C, wobei der Harnstoff sich löst und die eingeschlossen gewesenen Kohlenwasserstoffe sich als Öl auf dem Wasser abscheiden, wo sie nach dem Erkalten im Eisschrank zu einer Platte erstarren, die man zwischen Fließpapier trocknet und wägt. Die verzweigten bzw. ringförmigen Isomeren kann man dadurch gewinnen, daß man das Filtrat der Kristallfällung eindampft, im Rückstand den überschüssigen Harnstoff mit Wasser löst und die auf dem Wasser schwimmenden Wachsbestandteile abtrennt. — Bei Einhaltung der Versuchsbedingungen sind die Ergebnisse auf 3% reproduzierbar. – Daß in

[1] Analyt. Chemistry **25**, 769—771 (1953) Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

[2] TAMELE, M. W., and L. B. RYLAND: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 16 (1936); vgl. diese Z. **116**, 45 (1939).

[3] Fette u. Seifen **55**, 441—444 (1953). Werner & Mertz A.-G., Mainz.

[4] Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949). — Organische Einschlußverbindungen. Fortschr. chem. Forsch. **2**, 92 (1951).

die Harnstoffkristalle nur verschwindende Mengen von verzweigten Kohlenwasserstoffen aufgenommen werden, konnte zwar nicht absolut sicher bewiesen, aber in hohem Maße wahrscheinlich gemacht werden. F. Neumann.

Die im vorstehenden Referat beschriebene Methode gibt nach neuen Versuchen der Verf.[1] nur durch Fehlerkompensation scheinbar richtige Resultate. In dem mit Harnstoff erhaltenen Niederschlag sind nicht nur die geradkettigen Kohlenwasserstoffe, sondern auch wechselnde Anteile verzweigter Verbindungen vorhanden. Andererseits sind im Filtrat neben den verzweigten Isomeren immer auch geradkettige Beimengungen nachzuweisen. Die Verf. schlagen deshalb eine verbesserte Arbeitsweise vor, die nach sorgfältiger Prüfung mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie eine vollständige Trennung der verzweigten von den unverzweigten Kohlenwasserstoffen ergibt. Die Resultate sind für die geradkettigen Kohlenwasserstoffe auf etwa 1% genau, für die Isomeren sind die Fehler etwas größer. — *Ausführung.* Man löst 10 g Probe in 700 ml Tetrachlorkohlenstoff, versetzt mit dem gleichen Volumen 10%iger alkoholischer Harnstofflösung, rührt bis die ersten Kristalle ausfallen, nutscht nach 2 Std ab, löst im Filtrat unter Erwärmen weitere 70 g Harnstoff, saugt nach 2 Std wieder ab und wiederholt die Fällung ein drittes Mal. Die vereinigten Niederschläge werden durch Kochen mit Wasser zerlegt. Der erhaltene Paraffinkuchen wird erneut in 700 ml CCl_4 gelöst, wieder mit 700 ml 10%iger Harnstofflösung gefällt und abgenutscht. Der neue Niederschlag wird wieder mit kochendem Wasser zerlegt, der Paraffinkuchen ein drittes Mal der beschriebenen Behandlung unterworfen. Der Paraffinkuchen der dritten Fällung wird mehrfach über Wasser umgeschmolzen, dann getrocknet und gewogen. Aus den vereinigten Filtraten destilliert man das Lösungsmittel ab, erwärmt den Rückstand mit Wasser und bringt das abgeschiedene Isomerengemisch nach wiederholtem Umschmelzen ebenfalls zur Wägung. Die Trennung kann auch mit 3 g Probe und entsprechend verkleinerten Reagenzienzusätzen mit Erfolg ausgeführt werden. A. Kurtenacker.

Die Anzahl der aromatischen und Naphthenringe je Molekül in an aromatischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Erdölfraktionen läßt sich nach einem von C. C. Martin und A. Sankin[2] entwickelten Verfahren aus einem Diagramm feststellen. Die zugrunde liegenden Bestimmungen sind die Dichte, die spezifische Dispersion und das Molekulargewicht. Die Methode, deren Einzelheiten dem Original entnommen werden müssen, besteht in der Anreicherung der aromatischen Kohlenwasserstoffe an Silicagel, wobei nicht mehr als 5% nichtaromatische Kohlenwasserstoffe zurückgehalten werden sollen, in der Berechnung des Molekulargewichts aus den bei 2 verschiedenen Temperaturen bestimmten Viscositäten oder aus dem Siedepunkt und der Dichte oder mit einer anderen eine Genauigkeit von 5% gewährleistenden Methode. Die Dichte bei 20° C wird auf $\pm 1{\cdot}10^{-3}$ genau, die Dispersion auf $\pm 2{\cdot}10^{-4}$ genau bestimmt. Mit Hilfe dieser Werte liest man die Anzahl R_A der aromatischen Ringe und R_N, die Anzahl der Naphthenringe, aus einem Diagramm ab. Es ist auch möglich, diese Werte zu berechnen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Benzol, Cyclohexan und Methylcyclopentan in Erdölen mit Hilfe eines Massenspektrometers (Consolidated Typ 21 - 102) destilliert S. Meyerson[3] eine olefinfreie Probe von 200 ml mit einer Hyper-Cal-Kolonne von 120 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser bei 500 ml/Std Durchsatz, 200/1 und 50/1 Rückfluß-

[1] Hessler, W., und G. Meinhardt: Fette und Seifen **55**, 855—859 (1953). Lab. der Werner & Mertz AG., Mainz.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 206—214 (1953). Sun Oil Co., Norwood, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 338—341 (1953). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

verhältnis und einer Destillationsgeschwindigkeit von 2,5 ml/Std bei Temperaturen bis 54,5° C, 10 ml/Std bei 54,5° bis 73,8° C und 2,5 ml/Std bei 73,8° bis 83,8° C innerhalb einer Destillationszeit von 25—30 Std. Benzol und Cyclohexan destillieren als azeotropes Gemisch bei 77,5° C. Ist Cyclohexan im Überschuß vorhanden, so empfiehlt sich die Zugabe einer gemessenen Menge Benzol. Bei Überschuß von Benzol dagegen erübrigt sich eine besondere Behandlung, da das Benzol im Rückstand (über 83° C siedend) ohne Störungen massenspektrometrisch bestimmt werden kann. Es wird in der Fraktion 54,5/83,8° C wie auch im Rückstand bei $m/e = 78$ bestimmt. Cyclohexan und Methylcyclopentan können bei Abwesenheit von Dimethylcyclopentanen aus einer Matrix mit den Werten aus $m/e = 84$ und $m/e = 69$ ausgerechnet werden. Sind jedoch C_7-Naphtene vorhanden, so muß eine Korrektur angebracht werden nach $N_a = 1{,}12216\ P_{84} + 0{,}49344\ P_{83} - 0{,}45245\ P_{69}$; $N_b = 1{,}15105\ P_{69} - 0{,}30061\ P_{84} - 1{,}41957\ P_{83}$, wobei N_a die Skalenteile Cyclohexan bei $m/e = 84$, N_b die Skalenteile Methylcyclopentan bei $m/e = 69$ und P_x die Peakhöhen der im Index x stehenden m/e-Zahlen sind. — Das Spektrum wird von $m/e = 60$ bis $m/e = 100$ aufgenommen. C_7-Naphtene sind an dem Peak $m/e = 98$ erkennbar. Bevor eine neue Probe gemessen wird, muß mit dieser 2 min gespült und dann 4 min gepumpt werden. Tägliche Kalibrierung des Gerätes mit 50/50 Vol% Benzol-Cyclohexan ist erforderlich. Das Cyclohexan-Methylcyclopentaneichverhältnis liegt dann fest. Ein geringer systematischer Fehler ist offenbar in der Apparatur begründet. Benzol wird anscheinend leichter von den Wänden adsorbiert, dadurch werden die Werte für Benzol etwas zu niedrig. Ein Maximalfehler von 3% ist aber ohne weiteres erreichbar. Bei synthetischen Benzol-Cyclohexangemischen beträgt die Abweichung von 100% nur 0,05—0,07%. J. Rasch.

J. Bomstein[1] gibt ein Verfahren zur *Bestimmung des Gesamtgehalts an Aromaten in Kohlenwasserstoff-Fraktionen* vom Siedebereich 200—400° F (etwa 93—204° C). Von den Proben wird das *Ultrarotspektrogramm* zwischen 5,00 und 5,85 μ aufgenommen. Die Fläche (A) unterhalb der Absorptionskurve wird ausgemessen (in cm²), und es wird der K-Wert berechnet, der durch die Formel $K = AM/100$ für eine 0,100 mm-Küvette gegeben ist. M ist das Molekulargewicht, das durch Massenspektrometrie bestimmt wird. Vergleich mit einer Eichkurve ergibt unmittelbar den Prozentgehalt an den Aromaten. Die K-Werte einer Anzahl von Aromaten wurden bestimmt, und die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an mehreren Beispielen gezeigt. Störend wirken Nichtaromaten, die im 5—6 μ-Bereich absorbieren, wie z. B. Carbonyle, Olefine, Thiophene und Pyridin, ferner Aromaten, deren K-Werte von den hier in Betracht kommenden abweichen, wie z. B. Benzol, Naphthalin und Polyphenyle. Kleine Mengen der angegebenen Störstoffe können aber zugegen sein. H. Kurtenacker.

Zur genauen Bestimmung von Cyclohexan in Petroleumkonzentraten durch Ultrarotspektralanalyse bedienen sich C. F. Hammer und H. R. Roe[2] der Differentialmethode, die auf einer Messung der *Differenz der Absorption* von *unbekannter Probe* und *bekannter Vergleichsprobe* mittels eines Doppelstrahlspektrophotometers beruht. Die Verf. konnten auf diese Weise Cyclohexangehalte von 80—90 Gewichtsprozent mit einem absoluten Fehler von $\pm 0{,}1\%$ bestimmen. Besondere Versuche ergaben, daß die Mehrzahl der in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffgemische — z. B. ein Gemisch mit 1,74% Methylcyclopentan, 7,08% 2,4-Dimethylpentan, 3,03% 2,2-Dimethylpentan, 0,61% 2,3-Dimethylpentan, 0,30% 3,3-Dimethyl-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1770—1772 (1953). Sinclair Res. Lab., Inc., Harvey, Ill.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 668—669 (1953). E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

pentan, 1,53% 2-Methylhexan, 0,11% n-Hexan und 0,61% 1,1-Dimethylcyclopentan – bei 11,6 μ nur schwach absorbierten, die Cyclohexanbestimmung folglich nicht beeinträchtigten. – *Arbeitsbedingungen.* Die Proben (Gemische aliphatischer und aromatischer C_8- und C_7-Kohlenwasserstoffe mit 80–90 Gew.-% Cyclohexan) wurden in eine 0,116 mm-Zelle gefüllt und im Probenstrahlengang gegen eine mit reinem Cyclohexan gefüllte Zelle ähnlicher Schichtdicke (0,092 mm) im Vergleichsstrahlengang im Bereich von 11,0–12,0 μ ausgemessen. Die Messung erfolgte mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer Modell 21 unter Verwendung eines Steinsalzprismas bei 0,700 mm Spaltbreite mit einer Geschwindigkeit von 0,4 μ je Minute. Als Empfindlichkeit der elektrischen Anordnung wurde im Bereich 11—11,5 μ Stufe 6, von 11,5–11,7 μ Stufe 8 und von 11,7–12,0 μ wieder Stufe 6 gewählt. Die Auswertung erfolgte auf Grund der Absorptionsdifferenz bei 11,6 μ mit Hilfe einer in analoger Weise aufgenommenen Eichkurve.

W. Schuhknecht.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Furfurol in raffinierten Ölen empfehlen L. L. Gent, R. C. Pomatti und H. Levin[1] die Extraktion mit Natriumhydrogensulfitlösung und UV-spektrophotometrische Messung des mit Lauge aus dem Hydrogensulfitkomplex wieder freigesetzten Furfurols. – *Ausführung.* Je nach Furfurolgehalt, wägt man 0,1 g Öl (bei 1% Furfurolgehalt) bis 25 g Öl (bei einem Gehalt von 0,0002%), verdünnt mit 50 ml Isooctan, fügt 20,0 ml 10%ige Natriumhydrogensulfitlösung zu und schüttelt im Scheidetrichter 5 min heftig. Nach Schichtentrennung pipettiert man 10 ml der wäßrigen Phase in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 15 ml 10%ige Kalilauge zu, ergänzt mit Wasser zur Marke und photometriert einen Teil der Lösung in einer 1 cm-Quarzküvette bei 277 mμ gegen eine Blindlösung der Reagenzien. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit verdünnten Lösungen von Furfurol in Isooctan angefertigt.

H. Kurtenacker.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Für die bactericiden Wirkstoffe „Dichlorophene" „Hexachlorophene" und 2,2'-Thio-bis (4,6-dichlorphenol)* geben J. E. Clements und S. H. Newburger[2] die UV-Absorptionsspektren an. Bei der spektrophotometrischen Bestimmung der gesamten Stoffe in *kosmetischen Zubereitungen,* insbesondere *Seifen* und *Crêmes* muß man die Proben einer etwas umständlichen Vorbehandlung unterziehen. Seifen werden in Mengen von 0,5–1,0 g in 50 ml Wasser unter Rühren und Erhitzen gelöst, nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert und 3mal mit je 30 ml Chloroform ausgeschüttelt. Sind sulfatierte Alkohole anwesend, so muß die Lösung nach Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure vor der Chloroform-Extraktion 15 min unter Rückfluß gekocht werden. Die durch Watte filtrierten Extrakte bringt man im 250 ml-Becher auf dem Dampfbad in einen Luftstrom zur Trockne. Der Rückstand wird in 30 ml warmem Petroläther gelöst und diese Lösung 4mal mit je 30 ml 80%igem Methanol extrahiert. Die Methanollösung schüttelt man nach Verdünnen mit 300 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure 3mal mit je 30 ml Isopropyläther aus. Die durch Watte filtrierten Isopropylätherextrakte engt man auf etwa 20 ml ein. Das Konzentrat wird mit 10 ml Isopropyläther in einen Schütteltrichter überführt und 5 mal mit je 25 ml alkoholischer Natronlauge (1 g in etwa 100 ml 25%igem Alkohol) ausgeschüttelt. Man säuert wieder mit Salzsäure an und extrahiert 3mal mit je 30 ml Äthyläther. Diese Lösung wird nach Filtrieren durch Watte völlig eingedampft. Den Rückstand löst man in Äthanol und füllt auf 100 ml auf. Diese Lösung dient zur Messung; sie soll 5–10 mg der Wirkstoffe ent-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 413—418 (1954). The Texas Co., Beacon, N.Y. (USA.)

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 190—197 (1954). Food and Drug. Admin., Washington, D. C. (USA).

halten. Für Dichlorophene werden die Extinktionen bei 260, 288 und 316 mμ gemessen, für Hexachlorophene bei 270, 300 und 330 mμ, für 2,2′-Thio-*bis* (4,6-dichlorphenol) bei 262, 308 und 354 mμ. Unter Bezugnahme auf die Extinktionen E_{Std} von Standardlösungen der Konzentration C_{Std} (in mg/l) ergeben sich aus den Extinktionen E_{Pr} der Probelösungen die %-Gehalte der 3 Stoffe:

$$\%A,B,C = \frac{C_{Std}}{100} \times \frac{E_{Pr\,288} - \frac{E_{Pr\,260} + E_{Pr\,316}}{2}}{E_{Std\,288} - \frac{E_{Std\,260} + E_{Std\,316}}{2}} \times \frac{1}{\text{Einwaage in g}}$$

bzw. für die anderen beiden durch sinngemäßes Einsetzen der entsprechenden Wellenlängen in die gleiche Formel. — Es wurden Zubereitungen mit zahlreichen hierfür in Betracht kommenden Bestandteilen wie Glyceriden, Fettsäuren, höheren Fettalkoholen, Fettalkoholsulfonaten, Mineralöl, Triäthanolamin hergestellt und dem oben beschriebenen Analysengang unterworfen. Die zugesetzten 3 Wirkstoffe wurden dabei meistens zu 96—100% wiedergefunden. W. Fischer.

Bei dem polarographischen Bestimmungsverfahren des Parathions nach C. W. Bowen und F. J. Edwards jr.[1] wird nur eine Verunreinigung (p-Nitrophenol) in Betracht gezogen. Diese Methode bewährte sich zur Wertbestimmung der ungarischen — in abweichender Weise erzeugten — Fabrikate nicht; deshalb änderten Gy. Josepovits und K. Privitzer[2] das Verfahren. Die Störung des p-Nitrophenols kann mit einem Acetatpuffer, die des Äthyl- bis (p-nitrophenyl)-thiophosphats dadurch vermieden werden, daß das Präparat statt in Aceton in Äthylalkohol gelöst wird. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn zur Versuchslösung eine gesättigte alkoholische Lösung der Verunreinigung zugesetzt wird und deren Potentialstufe in Abzug genommen wird. Die Aufnahme einer Eichkurve mit reinem Parathion ist umständlich, deshalb verwenden Verf. als inneren Standard Methylenblau, dessen Halbstufenpotential weit von dem des Parathions und der Verunreinigungen liegt und auch Gelatine erübrigt. 150—200 mg des technischen Produktes werden in 100 ml 96%igem Alkohol gelöst. Zu 5 ml dieser Stammlösung werden 5 ml Alkohol 5 ml 1%ige „Esteröl"-Lösung (Ammonium-Butylnaphthylsulfonat) und 30 ml Grundlösung (5,8 g KCl + 8,8 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ + 5,65 ml Eisessig — 0,375 g Methylenblau + 500 ml Alkohol auf 1 Liter) zugesetzt, auf 50 ml aufgefüllt und nach Durchleiten von Stickstoff polarographiert. Die Stufenhöhe des Parathions ($\pi^1/_2 = -0{,}60$ V) wird mit der des Methylenblaus ($\pi^1/_2 = 0{,}22$) dividiert und das Ergebnis noch mit 1,3. (Diese Zahl ergibt sich aus der Eichkurve.) Man erhält so die Parathionkonzentration der Stammlösung in mg/ml. Enthält das Pflanzenschutzmittel einen Emulgator, so ist die Zugabe von Esteröl überflüssig. Stäubemittel werden vorher extrahiert. J. Plank.

Dilan besteht im wesentlichen aus einem Teil 2-Nitro-1,1-bis (p-chlorphenyl)-propan [„Prolan"] und zwei Teilen 2-Nitro-1,1- bis (p-chlorphenyl)butan [„Bulan"]. Nach L. C. Mitchell[3] können die beiden Komponenten papierchromatographisch aufsteigend mit Dimethylformamid als stationärer Phase und einem Octangemisch als beweglicher Phase getrennt werden. Die 0,1 m Lösungen in Essigester werden in Mengen von je 0,005 ml auf die Startlinie aufgesetzt, dann wird das Papier mit einer Lösung von 15 ml Dimethylformamid in 85 ml Äthyläther besprüht

[1] Analyt. Chemistry **22**, 706 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 161–165 (1953) [Ungarisch]. Pflanzenschutz-Forsch.-Inst., Budapest.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 216–217 (1954). Food and Drug Admin., Washington 25, D. C. (USA).

und wie beschrieben[1] entwickelt. Die Flecke macht man durch Besprühen mit einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 5 ml Wasser, aufgefüllt mit Methanol auf 100 ml, Trocknen an der Luft und schließliches Besprühen mit einer Ferrosalzlösung sichtbar (1 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 20 ml Salzsäure in 100 ml). Die braunen Flecken werden sofort markiert. — R_f-Werte bei 25° C: Prolan 0,53—0,58; Bulan 0,66—0,70.

Der Wirkstoff des systemischen Insecticids Systox enthält nach K. Gardner und D. F. Heath[2] neben 0,0-Diäthyl-0-äthylmercaptoäthyl-thiophosphat stets wesentliche Mengen des isomeren S-Äthylmercaptoäthylesters. Für die Analyse von Systox und analogen Produkten geben diese Autoren folgende chromatographische Methode an. 1. *Abtrennung des Netzmittels* ist bei Bayer 8169 durch dreimalige Extraktion mit Isopropyläther möglich, wobei die Wirkstoffe im wesentlichen frei von Netzmittel in den Äther gehen. Liegt Systox vor, so schüttelt man die mit dem 10fachen Vol. Wasser verdünnte Probe mit 30 Vol. Isooctan, zentrifugiert, entfernt das Isooctan mit einer Pipette und wiederholt dieses Verfahren noch 5mal. Die Isooctanlösung enthält die Wirkstoffe. Für die nachfolgende chromatographische Analyse engt man sie auf ein passendes Volumen ein. 2. *Chromatographische Trennung der Ester.* Man gibt die Probelösung auf eine aus 20 g Kieselgur mit 12 ml Methanol unter i-Octan bereitete Säule von 12 mm Durchmesser[3] und spült mit i-Octan durch, das zu etwa $^1/_5$ mit Methanol gesättigt ist. Im Eluat erscheint zuerst der O-Ester, scharf davon getrennt der S-Ester. Für angenäherte Werte genügen 3 Fraktionen, für genauere Analysen sind vor allem mehrere Fraktionen auf der absteigenden Seite der 2. Bande zu nehmen. Jede Eluatfraktion wird auf etwa 10 ml eingeengt, mit 3—4 ml Bromwasser und 5 ml 7,5 n Schwefelsäure versetzt. Nun wird das i-Octan auf einer Heizplatte verjagt, wobei man tropfenweise Bromwasser zum Ersatz des verdampfenden Broms zufügt. Wenn Schwefelsäuredämpfe erscheinen, wird abgekühlt, mit 2—3 Tropfen 30 Gew.%igem Hydroperoxyd versetzt, gekocht, nach Abkühlen mit Wasser auf 10 ml verdünnt, mit einigen Tropfen gesättigter wäßriger Schwefeldioxydlösung versetzt und dessen Überschuß wieder fortgekocht. Nach dem Abkühlen überführt man in einen 50 ml-Meßkolben, verdünnt auf 40 ml, gibt 5 ml Ammoniummolybdatlösung (66 g l), dann 4 ml Ferrosulfatlösung (5 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1 ml 1,5 n Schwefelsäure auf 50 ml, frisch bereitet) zu, füllt auf und mißt bei 720 mμ gegen eine Reagenzienblindlösung. Die Eichkurve mit Kaliumdihydrogenphosphat ist bis 80 mμ P in 50 ml nahezu geradlinig. Analysen von Handelsprodukten ergaben nach diesem Verfahren bei Bayer 8169 etwa 15% O-Ester und 15% S-Ester; bei Systox 18% O-Ester und 30% S-Ester.

Die papierchromatographische Trennung der drei Insektizide DDT, HCH und E 605 nimmt W. Gruch[4] auf Filterpapier Schleicher & Schüll Nr. 2043b vor, das durch 2%ige ätherische Lösung von weißer Vaseline gezogen und dann getrocknet worden ist. Die in 0,1 oder 0,25 ml Aceton gelösten Wirkstoffe (entsprechend 1—50 mg Handelspräparat) werden auf 10 cm langen Startlinien aufgesetzt und aufsteigend mit einer Mischung aus 80 Teilen Äthylalkohol (96%), 15 Teilen Wasser und 5 Teilen Ammoniaklösung (D 0,910) chromatographiert. Die im biologischen Test mit Aedes aegypti ermittelten R_f-Werte betragen für DDT: 0,63, HCH: 0,87, E 605:

[1] Mitchell, L. C., J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920 (1952); **36**, 943, 1187 (1953); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1849—1853 (1953). Pest. Control, Ltd., Harston, Cambridge (England).

[3] Ramsey, L. L., and W. I. Patterson, J. Assoc. off. agric. Chemists **31**, 139 (1948).

[4] Naturwissenschaften **41**, 39—40 (1954). Bay. Lds.-Anst. Bienenzucht, Erlangen.

0,95. Am besten läßt man mit jeder Probe eine Standardprobe mitlaufen. 5 mg der Handelspräparate lassen sich noch einwandfrei nachweisen. Bei Anwesenheit von E 605 tritt eine im feuchten Chromatogramm gelbe Bande mit dem R_f-Wert 0,80 auf, die von Nitrophenol herrührt. Sie läßt sich durch Besprühen mit alkoholischer Lauge beständig machen, im trockenen Chromatogramm auch durch Betrachten im UV-Licht erkennen. W. Fischer.

Für die Bestimmung von α-Naphthylthioharnstoff in Krysid und von Krysid in Giftpillen empfiehlt A. S. Maslennikov[1] ein colorimetrisches Verfahren, das auf der Bildung einer gefärbten Verbindung mit diazotiertem m-Nitroanilin beruht. *Bestimmung von α-Naphthylthioharnstoff in Krysid.* Man wäscht 20 mg Krysid 2 mal mit je 3 ml Äther, spült mit warmem Alkohol (40—50° C) in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt mit Alkohol fast bis zur Marke, erwärmt den Kolben 15 min bei 60—70° C bis zur Auflösung der Substanz und füllt nach dem Abkühlen mit Alkohol bis zur Marke auf. Zur Analyse werden 0,5 ml Lösung mit 0,5 ml Alkohol und je 0,1 ml 0,5%iger alkoholischer m-Nitroanilinlösung, 20%iger Salzsäure und 1%iger wäßriger Natriumnitritlösung versetzt, gut vermischt und dann wird 0,1 ml 25%ige Kalilauge zugegeben. Man verdünnt die Lösung nun mit 9 ml Alkohol, setzt 1 ml Pufferlösung von p_H 3,72 (9 Vol. 2 n Essigsäure + 1 Vol. 2 n Natriumacetatlösung) zu und vergleicht die Farbe mit einer Standardskala. Zur Herstellung der Skala wird eine Reihe von Reagensgläsern mit verschiedenen Mengen alkoholischer α-Naphthylthioharnstofflösung (100 μg/ml) in den Grenzen von 0,1—1,0 ml gefüllt, mit Alkohol auf 1 ml verdünnt, danach werden dieselben Reagenzien wie oben zugegeben. — *Bestimmung von Krysid in Giftpillen.* Man behandelt 1 g Giftpillen in einem Meßkolben 15 min lang mit Alkohol bei 60—70° C und verdünnt nach dem Abkühlen mit Alkohol bis zur Marke. 1 ml der Lösung wird wie oben weiterbehandelt. Zum Farbvergleich dient eine Standardskala, die aus einer alkoholischen Lösung von 100 μg Krysid je Milliliter hergestellt wird. Der relative Bestimmungsfehler beträgt ± 10%. A. Trofimow.

Für die Bestimmung von Tetrachlorhydrochinon, das als *Fungicid in der Lederindustrie* verwendet wird, hat S. Dahl[2] ein *colorimetrisches Verfahren* entwickelt. Es beruht auf der Oxydation zu Chloranil mit Benzoylperoxyd und Messung der weinroten Farbe, die Chloranil mit Triäthylamin gibt. Chloranil wird mit bestimmt. Da es aber ebenfalls fungicide Eigenschaften hat, ist eine Unterscheidung nicht notwendig. Tannin, Phenol und chlorierte Phenole sowie andere Lederkomponenten stören nicht. Lediglich Hydrochinone und Chinone entwickeln langsam eine blaßblaue bis purpurne Färbung und stören nur, wenn sie in größeren Konzentrationen anwesend sind. Wassergehalte bis zu 20% im Äthylacetat haben keinen Einfluß auf das Meßergebnis. — *Ausführung.* 5 ml Benzoylperoxydlösung (2 g auf 100 ml Äthylacetat, täglich frisch bereitet und filtriert) und 2 ml Triäthylamin werden in einem 50 ml-Meßkolben 30 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nun fügt man 1—5 ml Äthylacetatextraktionslösung (Gewinnung siehe unten), die nicht mehr als 0,3 mg Tetrachlorhydrochinon enthalten soll, zu und läßt den Kolben *vor Sonnenlicht geschützt* 1½ Std stehen. Anschließend füllt man mit Äthylacetat bis zur Marke auf und bestimmt innerhalb 30 min die Durchlässigkeit gegen Äthylacetat als Bezugslösung bei 610 mμ in 20—30 mm Schichtdicke. Die Eichkurve wird mit Tetrachlorhydrochinonlösung (0,05 mg/ml) in Äthylacetat unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0—0,3 mg/50 ml das Lambert-Beersche

[1] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 5, 52—53 [Russisch]. Lab. prophylakt. Desinfektion, Gorkij.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1724—1727 (1953). Nation. Bur. Standards, Washington.

Gesetz. *Das Tetrachlorhydrochinon im Kernleder* wird durch Extraktion von 2,5 g Einwaage in einem Soxleth-Apparat mit Äthylacetat gewonnen. Eine 15malige Füllung der Extraktionshülse ist ausreichend für eine quantitative Extraktion. Der Extrakt wird in 100 ml-Meßkolben mit Äthylacetat bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Durchmischen werden entsprechende Anteile, wie oben beschrieben, in Arbeit genommen. Wechselnde Tetrachlorhydrochinongehalte von verschiedenen Lederproben werden mit einem Maximalfehler von ± 2,5% bestimmt.

H. Pohl.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Für die Zinkbestimmung im Blut beschreiben S. I. Gusev, Z. A. Bitovt und L. K. Chorkov[1] eine *nephelometrische Methode* die auf der Reaktion von Zink mit Diantipyrylmethylmethan in saurer Lösung in Gegenwart von Rhodanid-Ionen beruht. Je nach der Zinkkonzentration fällt ein Niederschlag aus oder es entsteht eine weiße beständige Trübung, die gemessen wird. Die Zinkbestimmung wird durch Al-, Cd-, Ca- und Mg-Ionen nicht gestört. 10 μg Eisen(III)-Lösung, 1 μg Kupfer, 5 μg Nickel oder Kobalt beeinflussen die Bestimmung ebenfalls nicht. Bei höherem Gehalt an Eisen(III)-Ionen müssen diese mit Ascorbinsäure oder Hydrochinon zu Eisen(II)-Ionen reduziert werden. — Nach der angeführten Methode können noch 9 μg% Zink bestimmt werden. Man benötigt nicht mehr als 0,1—0,2 ml Blut für eine Bestimmung. — *Zur Darstellung von salzsaurem Diantipyrylmethylmethan* löst man 5 g Antipyrin in wenig Wasser, gibt zur Lösung 1—2 ml Salzsäure (1,19) und 1—2 ml Acetaldehyd, erwärmt das Gemisch 30—40 min auf dem Wasserbad und kristallisiert das beim Abkühlen sich ausscheidende Chlorhydrat aus Wasser um. *Die Reagenslösung* ist eine Lösung von 1,52 g Ammoniumrhodanid in 98 ml bidestilliertem Wasser, die man mit 1 ml 2%iger alkoholischer Lösung von Diantipyrylmethylmethan versetzt und filtriert. — *Arbeitsweise.* Man bringt in einen Kjeldahl-Kolben 0,2 ml Blut, 1 ml konz. Schwefelsäure und mineralisiert wie üblich unter Verwendung von Perhydrol als Katalysator. Der Kolbeninhalt wird in eine Platinschale gespült und bis zur vollständigen Entfernung von SO_3-Nebeln eingedampft. Den Trockenrückstand übergießt man mit 0,3 ml n Salzsäure und 9,7 ml bidestilliertem Wasser, fügt 0,03—0,05 g Ascorbinsäure oder 0,2 g Hydrochinon zu, mischt und filtriert. 5 ml Filtrat werden mit 9 ml Reagenslösung versetzt, gemischt und 15 min bis zur Bildung der maximalen Trübung stehengelassen. Dann mißt man im Nephelometer gegen eine Lösung der Reagenzien. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.

A. Trofimow.

Ein colorimetrisches Mikrobestimmungsverfahren von Zink in biologischem Material mit *Ammoniumsulfocyanid und Rhodamin B* durch Ätherextraktion beschreibt G. Martin[2]. *Ausführung.* In einer Reihe von Reagensgläsern, mit einer Marke bei 5 ml, werden steigende Mengen Zinktestlösung (10 μg ml) nacheinander mit 0,5 ml 20%iger Ammoniumsulfocyanidlösung, 0,5 ml Acetatpufferlösung vom pH-Wert 5,0 (13 g Natriumacetat + 3 ml Eisessig auf 100 ml Wasser), 0,5 ml 20%iger Natriumthiosulfatlösung (zur Maskierung von Cu und Fe) versetzt und mit bidest. Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Dann fügt man 1 ml 0,02%ige Rhodamin B-Lösung und 5 ml Äthyläther, der 2% Äthylalkohol enthält, zu und schüttelt jedes Glas 10 sec lang mit einer Minute Abstand. Die einzelnen Ätherextrakte werden bei Grünfilter (Absorptionsmaximum bei 555 mμ) nach genau 2,5 min (die Farb-

[1] Biochimija **18**, 348—350 (1953) [Russisch]. Med. Inst., Molotow. (UdSSR).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 1174—1177 (1952). Conservat. nation. des Arts et Métiers, Paris.

intensität nimmt langsam zu) in einem Photometer gemessen. Aus den Werten wird die Eichkurve gezeichnet, die den Bereich von 0—20 μg umfaßt. Unter den gleichen Bedingungen werden die Proben untersucht. Der Analysenfehler liegt bei etwa 5%. Die im bidest. Wasser gelösten Reagenzien werden vor Gebrauch in einer 0,05%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, abgetrennt und 2mal mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. H. Pohl.

Zur Siliciumbestimmung im Blut und in den Geweben wird von L. V. Afanaseva[1] das colorimetrische Verfahren als Molybdänblau angewandt. Der Silicium-Molybdänkomplex ist im Gegensatz zum Phosphormolybdänkomplex in stark saurer Lösung beständig. 0,1—1 mg Phosphor beeinflussen die Genauigkeit der Siliciumbestimmung nicht. Zwischen der Extinktion und einem Siliciumgehalt von 0,01—0,05 mg in 50 ml Lösung besteht eine lineare Abhängigkeit. Der maximale relative Fehler der Siliciumbestimmung beträgt 4%, der mittlere 2,9%. — *Arbeitsweise.* Man dampft 3 ml Serum oder 0,5 g Gewebe mit 1 ml gesättigter Borsäurelösung ein, verkohlt auf kleiner Flamme in 2—3 min und schmelzt den Rückstand mit 1 g wasserfreier Soda 15 min bei 900° C im Muffelofen. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit 2—3 ml Wasser erwärmt, die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, der Tiegel 2—3mal mit warmem Wasser nachgespült. Das Gesamtvolumen nach der Auslaugung darf nicht mehr als 40 ml betragen. Man kühlt die Lösung, gibt 1—2 Tr. alkoholische Phenolphthaleinlösung zu, neutralisiert bei tropfenweiser Zugabe mit 8 n Schwefelsäure und verdünnt bis zur Marke. Zur Siliciumbestimmung verdünnt man 5 oder 10 ml Lösung in einem 50 ml-Meßkolben auf 20 ml mit Wasser, versetzt mit 5 ml 0,5 n Schwefelsäure und 5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, fügt nach 3 min 15 ml 8 n Schwefelsäure und 1 ml 0,5%ige Zinn(II)-chloridlösung zu, verdünnt bis zur Marke und mißt im Photocolorimeter mit Rotfilter. Die Siliciummenge wird der Eichkurve entnommen. Die Bestimmungsdauer beträgt 1 Std. A. Troftmow.

Zur Bestimmung der neuen Eisenverbindung Ferrichrom (durch Extraktion aus U. sphaerogena gewonnen) arbeitete J. B. Neilands[2] folgendes Verfahren aus: Neutrale mit Phosphat gepufferte Lösungen von Ferrichrom werden mit Natriumdithionit behandelt, wobei das breite Absorptionsband der Lösung bei 425 mμ verschwindet. Beim Durchleiten von Luft durch die Lösung erscheint die Absorptionsbande wieder. Setzt man der Lösung aber KCN-Lösung zu, so tritt das Absorptionsband nicht mehr auf. Die Differenz in der Lichtabsorption zwischen der oxydierten und der reduzierten, mit Cyanid behandelten Form dient zur Berechnung der Ferrichromkonzentration der Probe. Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Arbeitsvorschrift. Störungen durch andere Stoffe treten nicht auf. H. Kurtenacker.

Die Atemalkoholbestimmung nach dem „chromometrischen" Prüfröhrchenverfahren beschreibt K. Grosskopf[3]. Das Verfahren, das als Vorprüfung zur laboratoriumsmäßigen Blutalkoholbestimmung dienen soll, gestattet Blutalkoholwerte von 0,3‰ und darüber abzuschätzen. Das etwa 60 mm lange Prüfröhrchen enthält eine 15 mm lange Indicatorschicht, die aus mit Chromat-Schwefelsäure imprägniertem Kieselsäuregel besteht. Beim Durchatmen des Röhrchens entstehen bei Anwesenheit von Alkohol grüne Farbzonen, deren Länge eine Funktion des Alkoholgehaltes der Ausatemluft ist. — *Ausführung.* Auf das Prüfröhrchen wird

[1] Biochimija **18**, 319—323 (1953) [Russisch]. Med. Inst., Dnjepropetrovsk.
[2] J. biol. Chemistry **205**, 643—646 (1953). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
[3] Angew. Chem. **66**, 295—297 (1954). Chemiker-Ztg. **1954**, 351—357. Drägerwerk Lübeck.

nach Abbrechen der zugeschmolzenen Spitzen auf der einen Seite ein Mundstück aufgesetzt und auf der anderen Seite ein Meßbeutel angeschlossen, der mit einem Atemzug prall aufzublasen ist. Wenn keine Verfärbung eintritt, liegt der Blutalkoholgehalt unter 0,03‰, Grünfärbung der gesamten Schicht entspricht einem Blutalkoholgehalt von mehr als 2‰, eine Marke auf dem Röhrchen kennzeichnet den Gehalt von 0,7‰ Blutalkohol. Die Werte sind befriedigend reproduzierbar[1]. Störungen treten vor allem mit niedrig siedendem Estern und Aceton, oder auch durch Aromastoffe (Pfefferminzöle) auf. H. KURTENACKER.

Zur Bestimmung des Kohlenoxydhämoglobins (HbCO) im Blut eignet sich nach A. S. ARUIN[2] die *Absorptionsmessung im Ultrarot.* HbCO absorbiert im Ultrarot praktisch gar nicht, während Oxyhämoglobin (HbO_2) ein breites Absorptionsband mit einem Maximum im Gebiet von 920 mμ aufweist. Zur Analyse werden aus dem Finger 0,2 ml Blut entnommen, im Reagensglas mit 0,6 ml 0,4%iger Ammoniaklösung verdünnt und in eine Küvette übergeführt. In einer gleichgroßen Küvette wird parallel die Absorption von Wasser gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Blutproben mit verschiedenem Hämoglobingehalt, die man mit CO sättigt und in verschiedenen Verhältnissen mit frischem, nicht CO-haltigem Blut verdünnt. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 2%. Das Verfahren kann angewandt werden zur Bestimmung von HbCO bei chronischer Einwirkung von CO auf den Organismus. Der Vorzug der Methode vor anderen Bestimmungsarten beruht in der geringen, zur Analyse notwendigen Blutprobe. A. TROFIMOW.

Der Nachweis von Phenylbrenztraubensäure (PBTS) im Harn gelingt nach W. KEUP[3] einfach mit Hilfe der *Papierchromatographie. Arbeitsweise.* 0,01 bis 0,2 ml frischen Harns (die Menge richtet sich nach der Intensität der Eisenchloridreaktion im Reagensglas) werden mit einem der unten angegebenen Lösungsmittel chromatographiert. Vor der Zugabe des Lösungsmittels bleibt der Papierstreifen einige Stunden in der mit den Lösungsmitteldämpfen gesättigten Kammer, die von Stickstoff durchströmt wird. Bei hohen PBTS-Konzentrationen und schnell laufenden Lösungsmitteln ist die Stickstoffatmosphäre entbehrlich. Das Chromatogramm wird im warmen Luftstrom schnell getrocknet und mit 0,2 n $FeCl_3$-Lösung besprüht. PBTS erscheint als moosgrüner, rasch verschwindender Fleck. Erfassungsgrenze: 1 μg. Eine annähernde Schätzung der PBTS-Menge ist durch Chromatographieren einer Verdünnungsreihe möglich. Reaktionen von anderen Harnbestandteilen: *Paraoxy-PBTS*: lindgrüne, sehr schnell verschwindende Färbung. *Bilirubin*: gelbgrüner, langsam auftretender und beständiger Fleck (Biliverdin). *Milchsäure*: hellgelbgrüner undeutlicher Fleck. *Melanogen:* schwarzgrün bis schwarz. Als Lösungsmittel bewährten sich u. a. 1. n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), R_f 0,90. 2. Chloroform-Eisessig-Wasser (2:2:1), R_f 0,81. 3. Eisessig-Wasser (1:1), R_f 0,73. 4. Wasser, R_f 0,70. H. SPERLICH.

Der Nachweis von Morphin und Morphinderivaten in Urin nach W. DECKERT[4] wird durch Novalgin gestört, wie J. BREINLICH[5] feststellte. Novalgin und sein rotes

[1] Vgl. auch GROSSKOPF, K.: Angew. Chem. **63**, 306 (1951); vgl. diese Z. **136**, 231 (1952).

[2] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 4, 50 [Russisch]. Zentr. wiss. Inst. Sanitätswesen, Erisman.

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **291**, 223—228 (1952). Freie Univ., Berlin.

[4] Vgl. diese Z. **112**, 241 (1938).

[5] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 425—427 (1952). Städt. Krankenanstalten, Braunschweig.

Umwandlungsprodukt in Urin geben in schwach saurer Lösung mit Ammoniummolybdat eine Blaufärbung, verbunden mit grünblauer Fällung. Bei Zusatz von Ammoniumvanadat zu dem Filtrat der Molybdatfällung tritt nach einigen Stunden eine ähnliche Fällung und eine stärkere Blaufärbung auf. Pyramidon reagiert nicht mit Molybdat, doch tritt nach Vanadatzusatz eine vorübergehende Violettfärbung ein. Antipyrin reagiert weder mit Molybdat noch mit Vanadat. Die Reaktionen werden zur Unterscheidung der arzneilich verwendeten Pyrazolone empfohlen.

H. Sperlich.

Zur Bestimmung von freier Glutaminsäure im Urin verweisen J. White, J. R. Beaton und E. W. McHenry[1] auf eine frühere Arbeit von B. A. Prescott und H. Waelsch[2], die für die Bestimmung im Blut ausgearbeitet ist. Die Methode ist auf Harn nur anwendbar, wenn dieser mit Aktivkohle (Norit A, mit Säure gewaschen) entfärbt wird. Der optimale p_H-Wert liegt bei 5,2. Man stellt 20 ml Urin mit 5 n Natronlauge *oder* n Salzsäure auf p_H 5,2 ein, rührt ungefähr 4 g Norit A ein und filtriert. 2—4 ml Filtrat neutralisiert man dann bis p_H 7 (Bromthymolblau als Indicator), füllt auf 5 ml mit dest. Wasser auf und entnimmt 2 Proben zu je 2 ml, die, wie bei Blut beschrieben, verwendet werden. Die Messung erfolgt bei 420 mμ gegen einen Leerwert, der aus 5 ml Boratpuffer (p_H 10) und 2 ml 15 n alkoholischer KOH-Lösung besteht. Das Prinzip der Methode ist, die Glutaminsäure in β-Formylpropionsäure überzuführen und deren 2,4-Dinitrophenylhydrazon colorimetrisch zu bestimmen. Die Absorptionskurven, die mit Urin und reiner Substanz aufgenommen wurden, decken sich weitgehend. Die normale Glutaminsäureausscheidung liegt zwischen 1,1—3,1 mg%, im Mittel 1,9 mg%. Die Untersuchungen sollen auch auf Patienten mit malignen Tumoren ausgedehnt werden. Gebundene Glutaminsäure wurde nicht bestimmt.

K. Hinsberg.

Bestimmungen des Albumins und der Globuline des Blutserums nach Methoden der *Elektrophorese* und der Salzfällung hat V. I. Ojvin[3] vergleichend durchgeführt und festgestellt, daß die Werte der Albumin-Globulinkoeffizienten des Blutserums, die nach den Methoden der Salzfällung erhalten werden, bedeutend höher sind als diejenigen, die sich durch Elektrophorese ergeben. Dieser Unterschied ist durch die unvollständige Fällung der Globuline bedingt. Eine Annäherung an die elektrophoretisch ermittelten Koeffizienten wird durch Erhöhung der Konzentration der zur Fällung verwendeten Salzlösung erreicht. Eine gute Übereinstimmung der Werte für die Koeffizienten der normalen und pathologischen Blutsera von Menschen und Kaninchen wird erzielt durch Fällung der Globuline mit einer bei 20° C gesättigten Natriumsulfitlösung (1 ml Serum und 19 ml 26,9%ige Natriumsulfitlösung). Diese Methode kann zur klinischen Bestimmung von Albumin und Globulin im Blutserum empfohlen werden. — *Ausführung.* Zur Gesamteiweißbestimmung verascht man 1 ml verdünnte Serumlösung (50fache Verdünnung mit 0,9%iger Kochsalzlösung) mit 0,6 ml 50%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd, verdünnt mit Wasser auf 21 ml, gibt 9 ml Nesslers Reagens zu und photocolorimetriert nach 5—20 min bei 25° C. Zur Bestimmung von Albumin werden 19 ml 26,9%ige Natriumsulfitlösung und nach 9 min 1 Tr. Caprylalkohol zur Schaumverhütung zugegeben. Man läßt 1 min stehen, filtriert, verascht 0,5 ml Filtrat wie bei der Bestimmung von Gesamteiweiß. Der erhaltene NH_3-Wert entspricht der Menge Albumin. Globulin errechnet sich aus der Differenz zwischen der Menge des Gesamteiweißes und des Albumins.

A. Trofimow.

[1] J. Lab. clin. Med. **40**, 624—627 (1952). Univ. Toronto (Canada).
[2] J. biol. Chemistry **167**, 855 (1947).
[3] Biochimija **18**, 329—334 (1953) [Russisch].

Über die quantitative Trennung von Adenosintriphosphat (ATP), Adenosindiphosphat (ADP), Adenosinmonophosphat (AMP) und anorganischem Orthophosphat in biologischem Material mittels einer neuen papierchromatographischen Arbeitstechnik berichten L. V. Eggleston und R. Hems[1]. Das Prinzip des Verfahrens besteht in einer *eindimensionalen Papierchromatographie*, wobei zunächst mit einem Lösungsmittel aufsteigend und dann mit einem zweiten Lösungsmittel absteigend in derselben Richtung entwickelt wird. *Arbeitstechnik:* Organextrakte werden bei 0° C durch Zusatz von 0,1 Vol 30%iger Trichloressigsäurelösung enteiweißt und bei 2—4° C zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird ohne zu neutralisieren zur Chromatographie verwendet. ATP- und ADP-Präparate werden, wenn sie als Barium- oder Calciumsalze vorliegen, in die Natriumsalze übergeführt. Whatman Nr. 1-Papier (19 × 45 cm) wird zur Entfernung störender Schwermetallspuren erst 30 min in einer 2%igen Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure (durch NaOH-Zusatz auf p_H 8,5 gebracht) eingelegt, dann 6 mal je 10 min in H_2O gewaschen und mit Warmluft getrocknet. Man gibt auf jeden Startpunkt mittels einer Mikropipette mehrere Tropfen zu je 5 μl, entsprechend 3—10 μg Phosphor je Startpunkt. Die Startlinie liegt 8 cm von einem Ende des Streifens entfernt. Vor der ersten Entwicklung wird der Streifen 6 cm vom Ende, d. h. 2 cm von der Startlinie, umgeknickt. Dann entwickelt man zunächst aufsteigend mit einem Gemisch aus 90 ml Isopropyläther und 60 ml 90%iger Ameisensäure 3 bis 4 Std bei 22° C; dabei taucht die Knickstelle in das Lösungsmittel ein. Hierbei bleiben ATP und ADP an der Startlinie zurück, AMP wandert nur wenig, während anorganisches Phosphat sich etwa 8—10 cm weit bewegt. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur wird der Streifen in umgekehrter Stellung absteigend entwickelt, und zwar 27—30 Std bei 28° C mit einer Mischung aus 240 ml n-Propanol, 120 ml Ammoniaklösung (0,880) und 40 ml 0,002 m Äthylendiamintetraessigsäure. Dabei werden ATP, ADP und AMP getrennt. Die Lokalisierung der Adeninverbindungen erfolgt durch UV-Photographie nach R. Markham und J. D. Smith[2] oder nach C. S. Hanes und F. A. Isherwood[3] durch Besprühen mit Molybdatreagens (25 ml 4%ige Ammoniummolybdatlösung, 5 ml 60%ige Perchlorsäure, 10 ml n-Salzsäure, mit Wasser auf 100 ml), 7 min langes Trocknen bei 85° C und Behandeln mit H_2S. Zur quantitativen Bestimmung der organischen Phosphorverbindungen werden die Flecke ausgeschnitten und mit 0,5 ml einer Mischung von 3 Vol H_2SO_4 und 2 Vol $HClO_4$ (1,54) verascht. Dann bestimmt man den Phosphorgehalt nach I. Berenblum und E. Chain[4] unter Berücksichtigung des Leerwerts des Filtrierpapiers (etwa 0,01—0,04 μg/cm^2).

Das vorstehende Verfahren wird in etwas modifizierter Form auch von A. Fleckenstein und E. Gerlach[5] ausführlich beschrieben. Diese Autoren schneiden nach der ersten Entwicklung das Ende des Papierstreifens ab, um anorganisches Phosphat und solche organischen Phosphorverbindungen, die vor ATP, ADP und AMP wandern, zu eleminieren. Dann lassen sie das zweite Lösungsmittel in der entgegengesetzten Richtung wie das erste laufen. Dadurch wird erreicht, daß sich ATP, ADP und AMP in einem Abschnitt des Papiers lokalisieren lassen, der während der Anwendung des ersten Lösungsmittels noch nicht mit Phosphorverbindungen in Berührung gekommen ist. H. Sperlich.

---

[1] Biochemic. J. **52**, 156—160 (1952). Univ. Sheffield (England).
[2] Biochem. J. **45**, 294 (1949); vgl. diese Z. **135**, 281 (1952).
[3] Nature (London) **164**, 1107 (1949); vgl. diese Z. **138**, 386 (1953).
[4] Biochem. J. **32**, 295 (1938); vgl. diese Z. **134**, 148 (1951/52).
[5] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **219**, 531—548 (1953).

Über die Chromatographie von Pregnandiol und verwandten Verbindungen berichten H. S. Bloch, B. Zimmermann, S. L. Cohen, M. J. Mohaupt und B. J. Oseid[1]. Sie weisen einleitend darauf hin, daß sowohl Diole wie auch Triole und auch ketonhaltige Steroide in der Pregnandiolfraktion vorkommen. Zum großen Teil lassen sich diese Verbindungen durch fraktionierte Kristallisation nicht voneinander trennen. Durch Chromatographie mit einem Methanol-Toluol-Wassersystem oder Propylenglykol-Toluolsystem kann man aber eine Trennung erreichen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Hierbei wurde auch gefunden, daß mit Antimontrichlorid in Chloroform oder Zinkchlorid in Eisessig unter Ausschluß von Wasser im sichtbaren Gebiet und durch ultraviolettes Licht zum Teil typische Farben erzeugt werden.

Steroide	Farberzeugung mit				Lösungssysteme R_f		Lösungssysteme R_f	
	Antimontrichlorid		Zinkchlorid		Propylenglykol-Toluol		Wasser-Methanol-Toluol	
	in weißem Licht	in UV-Licht	in weißem Licht	in UV-Licht	Mittel	St. A.	Mittel	St. A.
Pregnan-3(α), 17(α)20,(α)-triol	violett	rot	braun	blau	0,08	± 0,02	0,44	± 0,12
Allopregnan-3(β), 20(α)-diol	blaß-rosa	blaß-rosa	braun	blau	0,31	+	0,77	+
Pregnan-3(α), 20(α)-diol	purpur	pfirsich-farben	braun	blau	0,32	± 0,06	0,73	± 0,07
Allopregnan-3(α), 20(α)-diol	blaß-rosa	blaß-rosa	braun	blau	0,35	± 0,04	0,71	+
Allopregnan-3(β), 20(β)-diol	blaß-rosa	blaß-rosa	braun	blau	0,41	+	0,78	+
17(α)-Oxyprogesteron	keine	blau	keine	blau	0,59	± 0,05	0,79	+
5-Pregnen-3(β)-ol-20-on	violett	rot	blaß-rosa	blaß-rosa	0,78	± 0,08	0,88	± 0,03
Allopregnan-3(β)-ol-20-on	keine	blau	keine	keine	0,86	+	0,89	+

St.A. = Standardabweichung; + = Mittel von < 5 Bestimmungen.

Progesteron bis zu 25 μg gibt keine Farbe. Bei Beurteilung der R_f-Werte ist aber zu beachten, daß diese mit der Größe des Steroidfleckens abnehmen. So ändert sich z. B. der R_f-Wert für Pregnandiol in Mengen 10, 20, 30, 40 und 50 μg unter Verwendung von Propylenglykol-Toluol wie folgt: 0,36, 0,37, 0,34, 0,33 und 0,24. Im allgemeinen sind die Triole weniger beweglich als die Diole. Die Lösungskraft von Propylenglykol-Toluol ist größer als die mit Wasser-Methanol-Toluol. Die letztgenannte Lösung wird hergestellt, indem 1000 ml Toluol, 500 ml Methanol und 500 ml Wasser bei 36° C geschüttelt werden; nach dem Absitzen wird die obere Toluolschicht verwendet. Es wird die absteigende Chromatographie angewendet. Die Gasphase ist mit Toluol gesättigt. K. Hinsberg.

[1] J. Clin. Endocrinol. Metabolism **13**, 1206—1212 (1953). Univ. Minneapolis, Minn.